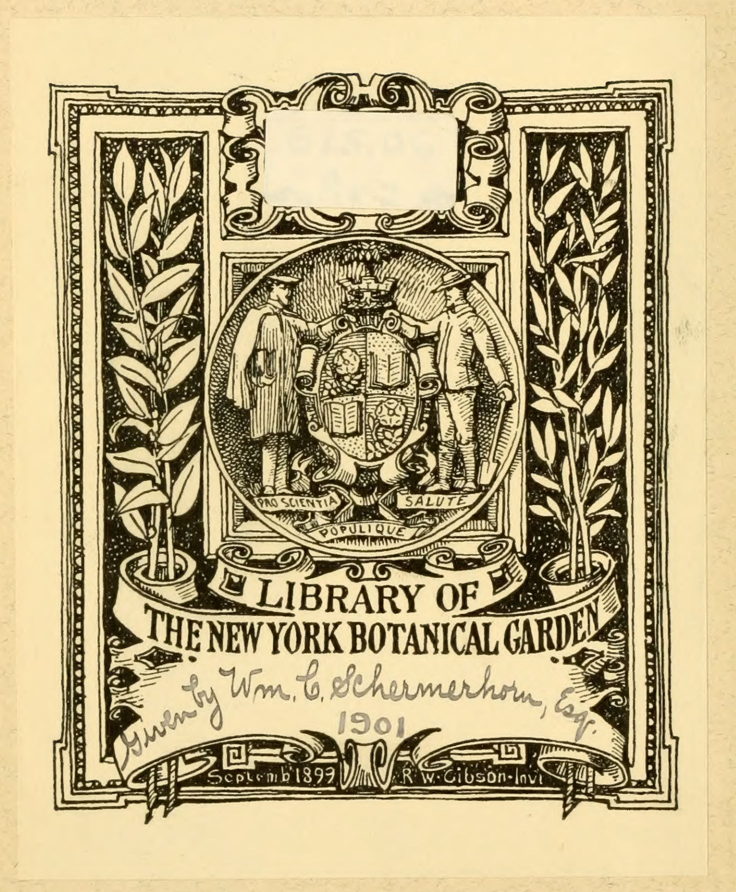
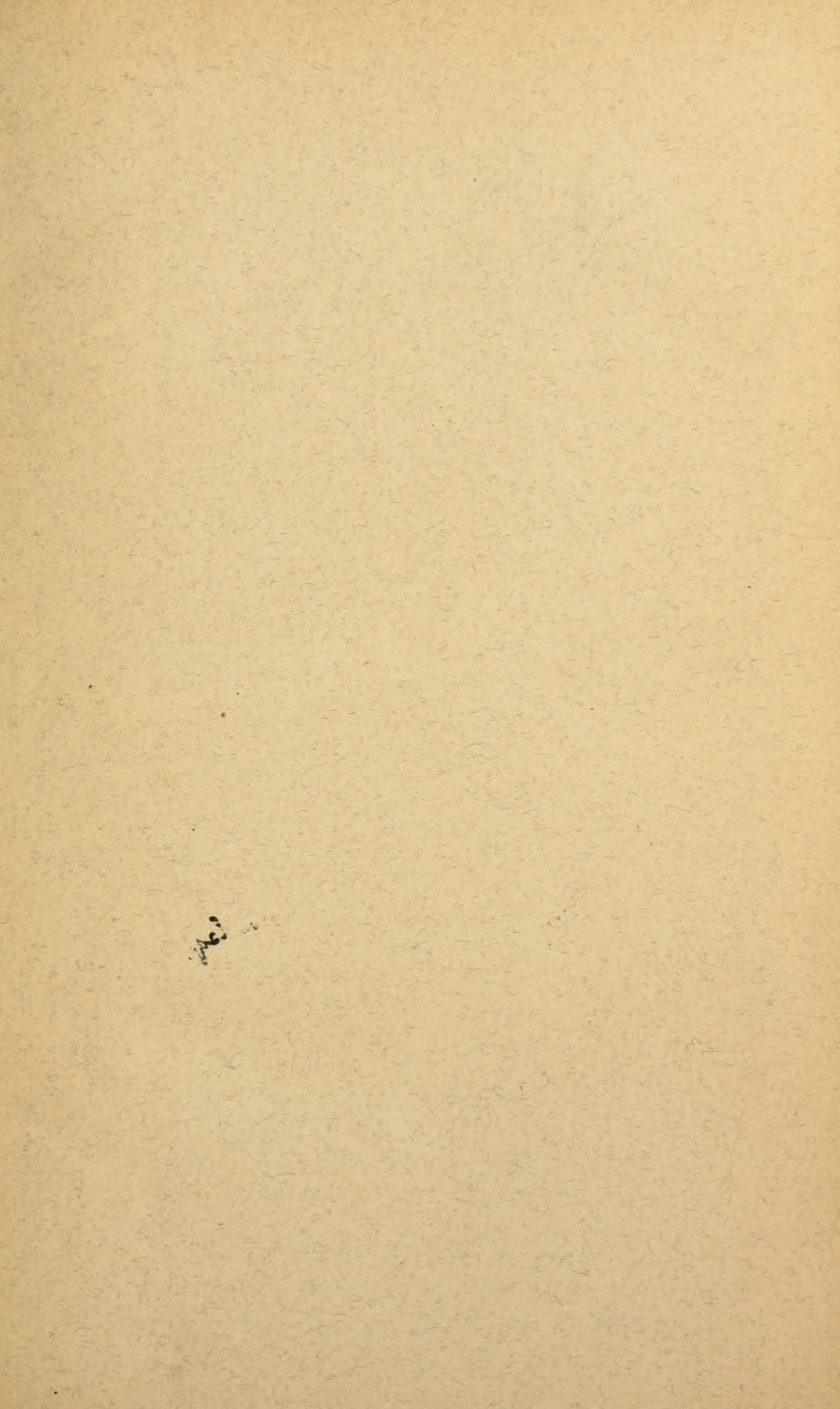
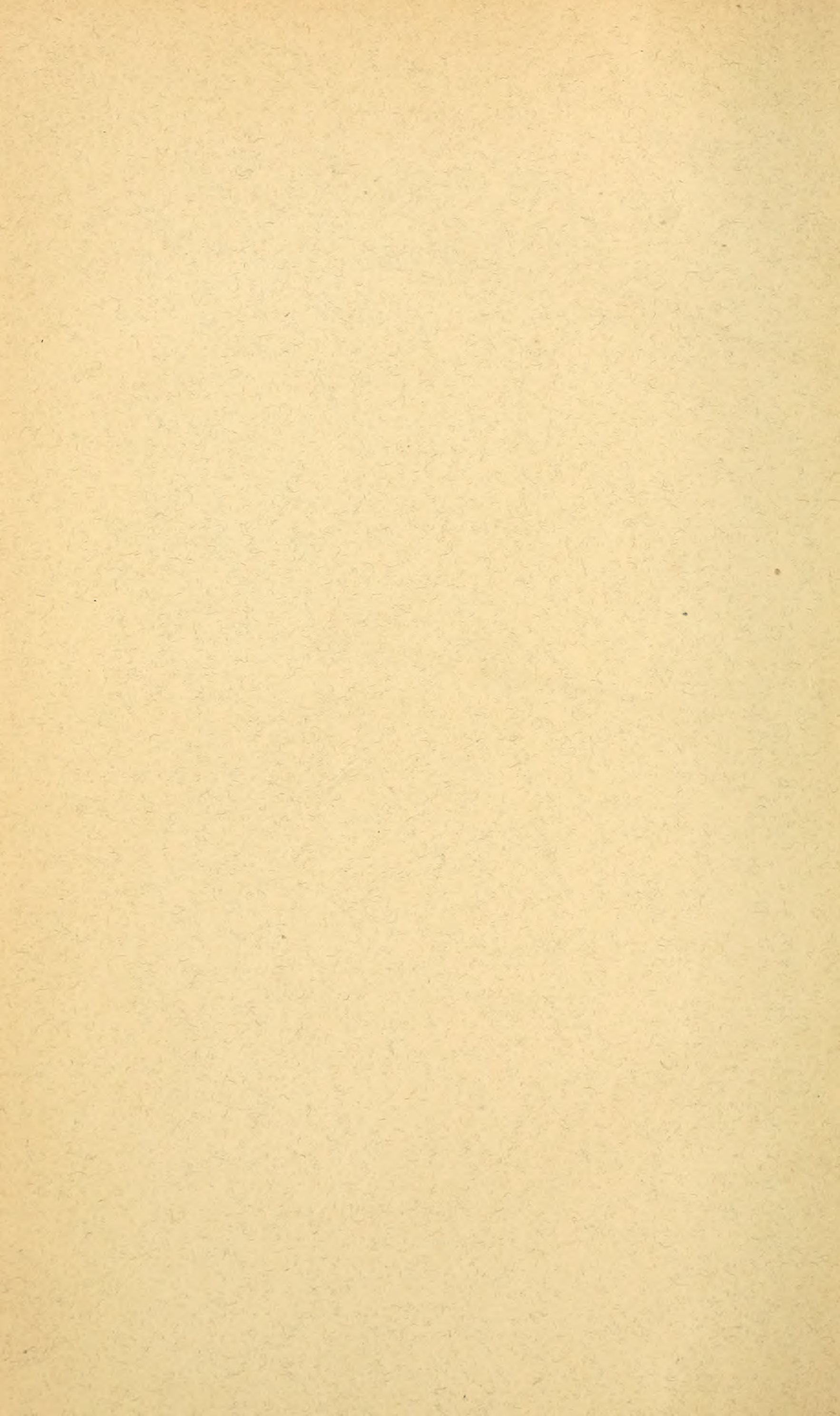



PRO SCIENTIA
SALUTE
POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Given by Wm. C. Schermerhorn, Esq.
1901
Septemb 1899
R.W. Gibson Invt









ARCHIV

DER

PHARMACIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 232.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1894.




ARCHIV

DER

PHARMACIE

herausgegeben

vom

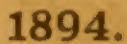
Deutschen Apotheker-Verein

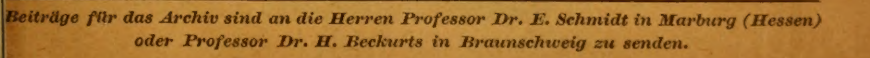
unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 232, Heft 1.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1894.





Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

INHALT.

Eingegangene Beiträge.

W. **Göhlich**, Über das Codeïn, II.

Ernst Schmidt, Über das Canadin, ein drittes Alcaloid des Rhizoms von Hydrastis canadensis.

M. **Busch**, Über Isobernsteinsäure und Isoäpfelsäure.

(Geschlossen den 4. Februar 1894.)

Zum Nachweise der Glyoxylsäure.

Von C. Böttinger.

(Eingegangen am 30. XI. 1893),

Von der wegen ihrer Verwandtschaft zum Formaldehyd interessanten Glyoxylsäure habe ich einige Abkömmlinge mit characteristischen Farbreaktionen dargestellt. Ein kurzer Bericht dürfte vielleicht nicht unerwünscht sein.

1. Vermischt man syrupöse Glyoxylsäure (1 Molgew.) mit Dimethylanilin (1 Molgew.) und so viel absolutem Alkohol, als zu Mischung eben erforderlich ist und lässt im Düsteren bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beginnt sicher nach Ablauf von 48 Stunden die Abscheidung weifser Krystalle, deren Menge dann rasch so zunimmt, dafs das Ganze zu einem Brei erstarrt. Die Masse wird auf Biscuit abgesaugt. Die Substanz bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches, schneeweifses Pulver, welches sich leicht, unter nur unmerklicher Trübung der Flüssigkeit, in verdünnter Soda löst. Aus dieser Lösung fällt verdünnte Essigsäure ein Haufwerk feiner weisser Nädelchen; wird die Substanz mit Wasser und etwas Quecksilberchlorid gekocht, so entsteht eine tief lasurblau gefärbte Flüssigkeit..

2. Ausserordentlich leicht kondensiert sich die Glyoxylsäure mit Resorcin, doch bedarf es zur Darstellung des normalen Abkömmlings besonderer Versuchsbedingungen. Am besten schüttet man auf 1,1 g Resorcin 0,5 g Glyoxylsäure und so viel absoluten Alkohol, dafs beim Erwärmen im Wasserbade gerade Lösung erfolgt. Unter diesen Umständen verläuft die Kondensation normal, d. h. sie ist nur von ganz geringer Kohlensäureentwicklung begleitet. Vermischt man einen Tropfen der dicken Flüssigkeit mit Wasser und setzt zur Lösung vorsichtig Ammoniak, so entsteht zunächst eine tief blaue Flüssigkeit, welche alsbald, namentlich bei Vermehrung der Base, scharlachrot wird. Natronlauge ruft dieselben Reaktionen hervor, die Endfarbe ist jedoch kirschrot.

Wenn die wie angegeben bereitete Mischung über einer kleinen Flamme vorsichtig kurze Zeit erwärmt wird, so färben sich die der Hitze direkt ausgesetzten Partien der Schmelze rot, übrigens entsteht ein farbloser Körper, der die Löslichkeit in Natronlauge eingebüsst hat. Unter noch viel energischerer Kohlensäureentwicklung verläuft die Reaktion, wenn Glyoxylsäure, Resorcin und konzentrierte Schwefelsäure zusammen im Wasserbade erhitzt werden. Wenn auch in der Schmelze, wie die Farbreaktionen bekunden, das normale wasserlösliche Kondensationsprodukt noch vorhanden ist, so entsteht der Hauptmenge nach eine kaum in Wasser oder verdünnter Natronlauge lösliche Verbindung. Unter dem Einflufs der Schwefelsäure gehen die von Haus aus farblosen Abkömmlinge in gefärbte Produkte über; so rötet sich die kalte, verdünnte, mit Schwefelsäure versetzte Lösung des normalen Kondensationsproduktes bei längerem Stehen an der Luft.

3. Setzt man Glyoxylsäure zur dunkelroten Lösung von β-Amidoalizarin in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure (die Schwefelsäure wird im Wasserbade erwärmt und das β-Amidoalizarin eingerührt), so entsteht unter starker Entwicklung von Kohlensäure und geringer Bildung von Schwefligersäure ein Kondensationsprodukt, welches sich von der Muttersubstanz dadurch unterscheidet, dafs seine ammoniakalische Lösung tief violettrot gefärbt ist.

4. Werden zur Lösung von 0,3 α-Naphtylamin in 4 g absolutem Alkohol 0,3 g Glyoxylsäure gefügt, so färbt sich die Flüssigkeit nach wenigen Minuten braun und scheidet alsdann ein braungefärbtes krystallinisches Pulver aus, dessen Menge rasch zunimmt.

5. Versuche zur Verbesserung der Darstellungsmethode der Glyoxylsäure sind im Gange. Erst nach Erreichung dieses Ziels ist eine umfassende Bearbeitung der Glyoxylsäure, welche ich mit Tannin, Eisessig, Essigäther, Aceton zu verkuppeln suche, aussichtsvoll.

Aus meiner Untersuchung über die Dichloressigsäure erwähne ich jetzt nur das Verhalten dieser Säure gegen Ammonsulfhydrat. Siehe Ber. d. d. chem. Gesellschaft X. 1243, Annal. der Chemie **198.** 211 und **203.** 143. Die mit Ammoniak neutralisierte Dichloressigsäure setzt sich beim Erwärmen mit Ammonsulfhydrat im Wasserbade in einen schwefelhaltigen Körper um, den man am

besten in Form des weifsen, in Wasser und verdünnter Essigsäure schwer löslichen Bleisalzes abscheidet. Dieses Bleisalz enthält 53,58 % Blei, entsprechend der Formel $(CHS \cdot CO_2)^2 Pb$, welche 53,7 % Blei verlangt. Bei der Isolierung der Säure aus diesem Bleisalze, sei es mit Schwefelsäure oder mit Schwefelwasserstoff, stösst man wegen der Flüchtigkeit, insbesondere der Zersetzlichkeit derselben, auf eigentümliche Verhältnisse; neben im Wasser sehr leicht löslichen Schwefelkörpern findet sich unter allen Umständen Oxalsäure vor. Der in Aether lösliche Anteil der Schwefelkörper liefert einen flüssigen, penetrant knoblauchartig, bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigenden Aethyläther, von welchem Spuren genügen, ein Zimmer zu verpesten, und mit Phenylhydrazin eine weifse, in Wasser schwer lösliche Verbindung. Da die alkalische Lösung des Produktes mit Eisenchlorid keine Rotfärbung zeigt, ist die Abwesenheit der Sulfoglycolsäure bewiesen.

Ich werde auf diesen Gegenstand später, schon meiner früheren Arbeiten wegen, ausführlich zurückkommen.

Darmstadt, 28. November 1893.

Chem. Tech.-Untersuchungslab.
(Privat.)

Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmazie.

Von Dr. Hugo Erdmann in Halle.

(Eingegangen den 10. XII. 1893.)

Im Allgemeinen sind, wie ich vor einiger Zeit ausführte,[1]) die Verbindungen der häufig vorkommenden Elemente von geringerer Wirkung auf den animalischen Organismus, als diejenigen der wenig verbreiteten. Seltene Elemente sind meist mehr oder weniger heftige Gifte; es finden sich nur sehr wenige harmlose unter ihnen. Zu

---

[1]) Erdmann, Ueber die neuere Entwicklung der pharmazeutischen Chemie, Pharmazeutische Zeitung 1893, 38, 353 u. 359; Zeitschr. f. angewandte Chemie 1893, 379.

diesen wenigen Ausnahmen gehören die schweren Alkalimetalle, Rubidium [2]) und Caesium.

An sich ist die Zahl der überhaupt für Medikamente verwendbaren Grundstoffe keine übermäfsig grofse und man ist daher bestrebt gewesen, alle Elemente zum pharmazeutischen Gebrauch heranzuziehen, deren Eigenschaften dies irgend zulassen. So figurieren im Arzneischatz Salze von allen drei leicht zugänglichen Alkalien, dem Kalium, Natrium und Lithium, obwohl die Verbindungen des Kaliums und noch mehr diejenigen des Lithiums eine gewisse Giftigkeit aufweisen und imstande sind, störende Nebenwirkungen zu erzeugen. Die Wirkungen aber, die namentlich die pharmazeutisch verwendeten Kalisalze vor den entsprechenden Natronsalzen voraus haben, können wohl nicht nur in diesen störenden Nebenwirkungen bestehen, denn die Praktiker geben einer Reihe von Kalisalzen dauernd den Vorzug und die sehr naheliegende Tendenz, diese Medikamente durch die entsprechenden Natriumverbindungen zu ersetzen, hat nur in einzelnen Fällen Billigung erfahren.

Eine völlige Aufklärung über die Differenzen in der Wirksamkeit der verschiedenen alkalihaltigen Medikamente liefs sich erst dann erhoffen, wenn die schweren Alkalimetalle, in deren Eigenschaften sich viele Eigenschaften des Kaliums gewissermafsen in potenzierter Form wiederfinden, zur medikamentösen Praxis in ausgiebigerem Mafse herangezogen wurden. Erfolgreiche Versuche, Heilwirkungen mit Rubidium- und Cäsiumsalzen zu erzielen, liegen zwar schon seit längerer Zeit vor, aber die Einführung dieser Präparate in die Arzneipraxis scheiterte an der Unmöglichkeit, auch nur einigermafsen gröfsere Mengen der seltenen Metalle zu beschaffen. Die Fabrikanten von Lithiumsalzen gewinnen zwar aus gewissen Lepidolithen ein rubidiumhaltiges Material [3]) als Nebenprodukt; dieses Material blieb aber gröfstenteils ungenutzt liegen, und Rubidiumsalze kamen nach wie vor nur in kleinen Mengen in den Handel zu Preisen, welche ihre pharmazeutische Verwendung ausschlossen.

---

[2]) Ueber die Ungiftigkeit der Rubidiumsalze vgl. Grandeau und Cl. Bernard, Journ. de l'anatomie et de la physiolog. 1864, Bd. I, 378; Brunton und Cash, Philosophical Transact. 1884, 175, 197; Richet, Compt. rend. 101, 667 u. 707; Harnack u. Dietrich, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 1885, 19, 153.

[3]) Vgl. Setterberg, Liebig's Annalen 211, 100.

Dank der Kaliindustrie der Provinz Sachsen ist nun aber das Rubidium ein in grofsen Quantitäten zugängliches Element geworden. Zwar ist der bereits im Jahre 1862 von O. L. Erdmann [4]) nachgewiesene Rubidiumgehalt des Carnallits so aufserordentlich gering, dafs die technische Gewinnung von Rubidiumsalzen sich auf eine direkte Verarbeitung des Carnallits, wie sie O. L. Erdmann vorschlug, nicht gründen kann. Aber infolge der Neigung des Rubidiums zur Bildung schwer löslicher, beständiger Doppelsalze treten bei der Verarbeitung von Carnallit auf Chlorkalium Produkte auf, in denen sich das Rubidium so erheblich anreichert, dafs ihre Verarbeitung auf Rubidiumalaun lohnend erscheint. [5])

I. Allgemeines über Reindarstellung von Rubidiumverbindungen.

In dem Mafse, als der künstliche Carnallit sich an Rubidiumcarnallit [6]) $Rb\,Mg\,Cl_3 + 6\,H_2O$ anreichert, wächst auch sein Gehalt an Ammoniumcarnallit $NH_4\,Mg\,Cl_3 + 6\,H_2O$ [7]), der in dem natürlichen Mineral nur in ganz minimalen Mengen vorhanden ist [8]). Der aus diesem Carnallit-Gemisch durch Fällen mit Aluminiumsulfat und mehrmaliges Umkrystallisieren gewonnene technische Rubidiumalaun enthält dementsprechend etwa $2^1/_2$ Proz. Ammoniakalaun und noch ebensoviel Kalialaun. Selbst durch sehr häufiges Umkrystallisieren sind diese Beimengungen nicht völlig zu entfernen. Es scheint, als ob man über einen gewissen Reinheitsgrad dabei nicht herauskäme. Stellt man aus dem Alaun in bekannter Weise das Rubidiumsulfat dar, so haftet diesem immer noch ein gewisser Kaligehalt an, der sich nicht entfernen läfst, sich vielmehr durch häufiges Umkrystalli-

---

[4]) Journ. pract. Chemie 1862, 86, 377.

[5]) Feit und Kubierschky, Chemikerztg. 1893, 335.

[6]) Daselbst Seite 336.

[7]) Marignac, Annales des Mines [5], 12; Hautz, Liebig's Annalen 1848, 66, 280; v. Hauer, Journ. pract. Chemie 1854, 63, 435.

[8]) Der Ammoniumgehalt des natürlichen Carnallits ist so gering, dafs Hammerbacher (Liebig's Annalen 1875, 176, 82) denselben bei seiner sorgfältigen Untersuchung, durch welche aufser Rubidium und Cäsium auch das Thallium als Bestandteil dieses Minerals nachgewiesen wurde, ganz übersehen hat. Diehl (Chemikerzeitung 1889, 13, 64) fand in einem natürlichen Carnallit 0,01 % Chlorammonium. Wie sehr sich dieser Gehalt bei künstlichen Carnalliten steigern kann, geht schon aus der Analyse von Neimcke (Chemikerzeitung 1891, 15, 915) hervor, die 0,8 % Chlorammonium ergab.

sieren noch etwas zu erhöhen scheint. Es kann dies nicht wundernehmen, wenn wir die unten angegebenen Löslichkeitszahlen für Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat mit einander vergleichen. Das schwer lösliche Kaliumsalz hat natürlich die Neigung, sich mit dem leicht löslichen Rubidiumsalz auszuscheiden, da Kaliumsulfat in Rubidiumsalzlösungen noch viel schwerer löslich ist, als in Wasser.

Hieraus erhellt, dafs man zur Reinigung durch Krystallisation ein Rubidiumsalz auswählen mufs mit einer Säure, die mit Kali ein sehr leicht lösliches Salz liefert.

Das leichtlöslichste Salz des Kaliums ist Jodkalium. Und in der That erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisieren des aus technischem Rubidiumalaun gewonnenen Jodrubidiums ein absolut kalifreies Präparat.

Um reines Chlorrubidium in kleineren Mengen zu gewinnen, kann man sich ferner mit grofsem Vorteil des verhältnismäfsig schwerlöslichen, schön krystallisierenden Rubidiumjodtetrachlorids $Rb J Cl_4$ bedienen. Erhitzt man dieses Salz in einem Porzellantiegel oder in einer Retorte, so verflüchtigt sich Jodtrichlorid, welches in einer Vorlage sich in orangegelben Krystallen verdichtet, und es hinterbleibt chemisch reines Chlorrubidium.

Will man jedoch reine Rubidiumsalze im gröfseren Mafsstabe darstellen, so wird der Weg über das Jodrubidium und Rubidiumjodtetrachlorid vielleicht etwas zu kostspielig erscheinen. Für solche Zwecke ist es am angemessensten, zur Reinigung sich des prachtvoll krystallisierenden Rubidiumeisenalauns zu bedienen.

Der Kaliumeisenalaun ist nicht nur ein sehr leicht lösliches Salz, sondern hat auch die Eigenschaft, in Lösung sehr stark zu dissociiren und erst bei Winterkälte sich aus seinen Lösungen wieder abzuscheiden. Der Rubidiumeisenalaun erwies sich dagegen als ein beständiges Salz: beim Stehen seiner heifs bereiteten Lösungen erhält man bereits bei Zimmertemperatur mächtige Oktaeder. Diese Beobachtungen stehen im vollen Einklange mit denjenigen Godeffroy's[9]), der das Rubidiumeisenchlorid ebenfalls weit beständiger fand, als das Kaliumeisenchlorid. Den grofsen Unterschieden in den Eigenschaften der isomorphen Eisendoppelsalze aber ist es zu danken, dafs der Rubidiumeisenalaun nach ein- bis zweimaligem Umkrystalli-

---

[9]) Dieses Archiv (3) 9, 346.

sieren absolut kalifrei ist, selbst wenn er aus einem mehrere Prozente Kaliumsulfat enthaltenden Rubidiumsulfat dargestellt wurde.

II. Allgemeines über die Analyse der Rubidiumverbindungen.

Das Problem der Trennung von Kalium, Rubidium, Caesium läfst sich mit demjenigen der Halogene Chlor, Brom, Jod in Parallele setzen. Die Endglieder beider Reihen zeigen so ausgesprochene Eigentümlichkeiten, dafs sie verhältnismäfsig leicht analytisch abzuscheiden sind. Wie die Isolierung des Jods aus einem Gemenge von Halogenmetallen (durch Eisenoxydsalze, Palladiumchlorür oder ammoniakalische Silberlösung) mit hinreichender Genauigkeit erfolgt, so giebt es auch für die Scheidung des Caesiums von den übrigen Alkalimetallen eine leidlich brauchbare Methode, die Fällung mit Antimontrichlorid[10]). Aber für die quantitative Trennung des Rubidiums vom Kalium kennen wir kein Mittel. Zwar giebt es sehr viele schwerlösliche und unlösliche Doppelsalze des Rubidiums; im Rubidiumkobaltinitrit $Rb_3Co(NO_2)_6$ hat uns Rosenbladt[11]) eine Verbindung kennen gelehrt, welche 19 800 Teile Wasser von 17° zur Lösung bedarf[12]). Aber alle bis jetzt beschriebenen derartigen unlöslichen Salze eignen sich zur quantitativen Abscheidung des Rubidiums aus kalihaltigen Lösungen ebensowenig, wie das Bromsilber zur Fällung des Broms aus chlorhaltigen Flüssigkeiten. Und was den Wert der Fällung mit Zinnchlorid[12]) anbetrifft, so mag dieselbe für die technische Abscheidung des Rubidiums aus Laugen, welche nur wenige Prozente Rubidium neben viel Kalium enthalten, allenfalls brauchbar erscheinen; aber keinesfalls kann man Muthmann[14]) beistimmen, dafs diese Methode für die Reindarstellung von Rubidiumsalzen geeignet sei. Bereits Feit und Kubierschky[15]) haben betont, dafs der schwere weifse Niederschlag von Rubidiumzinnchlorid stets sehr viel Kaliumzinnchlorid enthält, welches in isomorpher Mischung mit niedergerissen wird und wenn Muth

[10]) Godeffroy, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 375; 8, 9.
[11]) Berichte d. d. chem. Ges. 19, 2531.
[12]) Die entsprechende Kaliverbindung $K_3Co(NO_2)_6$ löst sich in 1120 Teilen Wasser.
[13]) Godeffroy, a. a. O. 7, 376; 8, 11.
[14]) Ueber die Reindarstellung von Rubidiumsalzen, Berichte d. d. chem. Ges. 26. 1019; Berichtigung daselbst S. 1425.
[15]) A. a. O. Seite 337.

mann sich mit einer so mangelhaften Methode nicht nur zufrieden gab, sondern sich veranlafst sah, sie noch besonders zu empfehlen, so ist der Grund dafür darin zu suchen, dafs er ungenügende Kriterien für die analytische Prüfung seines angeblich reinen Rubidiumsalzes herangezogen hat.

Für die quantitative Analyse eines Gemisches von Chlorkalium und Chlorrubidium ist man allerdings, wie schon Bunsen ausführt, auf die Methode der indirekten Analyse durch Chlorbestimmung angewiesen, denn eine direkte Methode ist nicht bekannt und das indirekte Verfahren durch Fällung mit Platinchlorid ist fehlerhaft, weil das käufliche Platinchlorid in Folge seiner Verunreinigung mit anderen Platinmetallen zu genauen analytischen Bestimmungen ganz unbrauchbar ist.[16]) Aber Niemand kann nach den ausfürlichen Erörterungen von Bunsen darüber im Zweifel sein, dafs diese Chlormethode nur einen Notbehelf von sehr geringer Genauigkeit darstellt. Da indessen die Kritik dieser Analyse bei Bunsen in etwas umständlicher Form gegeben ist, sei es mir gestattet, die zu dieser Einsicht erforderlichen Gleichungen in einfachster Form nochmals niederzuschreiben, um mich bei anderen Salzen des Rubidiums hierauf wieder beziehen zu können.

Nennen wir $\mathfrak{Cl}$ das Gewicht des durch Analyse gefundenen Chlors und $\mathfrak{S}$ das Gewicht des analysierten Gemisches, welches sich aus dem Gewicht des Chlorrubidiums (Rb$\mathfrak{Cl}$) und des darin enthaltenen Chlorkaliums ($\mathfrak{KCl}$) zusammensetzt, so haben wir

$$\mathfrak{RbCl} = \mathfrak{S} - \mathfrak{KCl}$$

$$\mathfrak{Cl} = \frac{35,37 \ . \ \mathfrak{KCl}}{74,40} + \frac{35,37\ (\mathfrak{S} - \mathfrak{KCl})}{120,57}$$

Differenzieren wir letztere Gleichung nach $\mathfrak{KCl}$, so erfahren wir, wie sich eine Abweichung in dem gefundenen Chlorgehalt ($d\mathfrak{Cl}$) zu dem dadurch veranlafsten Fehler in dem sich berechnenden Chlorkaliumgehalt ($d\mathfrak{KCl}$) verhält:

---

[16]) Bunsen, Liebigs Annalen 122, 348. — Ob das wirklich chemisch reine Platinchlorid zu genauen analytischen Bestimmungen der Alkalimetalle brauchbar ist, mag dahin gestellt bleiben; das gegenwärtig käufliche „reine“ Platinchlorid ist es jedenfalls ebensowenig wie das damals erhältliche. Mufs doch selbst die einfache Berechnung des Chlorkaliumgehalts aus dem Gewicht des Kaliumplatinchlorids durch Multiplikation mit einem willkürlichen Faktor 0,3056 erfolgen, weil der aus dem Atomgewicht des Platins 194,46 abgeleitete Faktor 0,30695 falsche Werte ergiebt! (Vgl. Fr. Dupré, die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid, Inaugural-Dissert. Halle 1893).

$$\frac{d\mathfrak{Cl}}{d\mathfrak{KCl}} = \frac{35,37}{74,40} - \frac{35,37}{120,57} = \frac{35.37 \; . \; 46,17}{74,40 \; . \; 120,57}$$

$$\frac{d\mathfrak{Cl}}{d\mathfrak{KCl}} = + \; 0,1822.$$

Ein Plus oder Minus in dem gefundenen Chlorgehalt von 0,18 % veranlafst also ein Plus oder Minus von ein Prozent in dem indirekt berechneten Chlorkaliumgehalte, sodafs sich der unvermeidliche Analysenfehler mehr als verfünffacht. Das Alles noch unter der optimistischen Annahme, dafs das analysierte Chlorrubidium cäsiumfrei ist. Wenn aber diese Annahme nicht zutrifft — und sie wird bei einem nicht sorgfältig (Cäsium ist das in kleinen Mengen am schwersten spektoskopisch erkennbare Alkalimetall) spektralanalytisch kontrollierten Präparat fast nie zutreffen — ist der Wert, der durch die indirekte Analyse dargebotenen Reinheitsgarantie völlig illusorisch. Denn ein beispielsweise mit 9 % Caesiumchlorid und 4 % Kaliumchlorid verunreinigtes Salz hat denselben Chlorgehalt und denselben Metallgehalt wie reines Chlorrubidium.

Diese Ueberlegungen dürften wohl genügen, um darzuthun, dafs auch nach dem heutigen Stande der Analyse wenigstens für das Rubidium die Worte ihre volle Giltigkeit behalten haben, mit denen Bunsen[17]) vor Jahren die beiden neuen schweren Alkalimetalle charakterisierte:

„Beide Körper sind in ihren Verbindungen dem Kalium zum Verwechseln ähnlich und können weder durch Reagentien, noch durch das Löthrohr von demselben unterschieden werden. Sie lassen sich nur im Spektralapparate in kleineren Mengen erkennen und machen daher dieses Instrument zu einem unentbehrlichen bei analytischen Arbeiten."

Wer sich damit beschäftigt, kleine Mengen von Rubidium neben viel Kalium im Spektralapparate zu erkennen, wird, namentlich bei weniger vollkommenen Apparaten, mit der Schwierigkeit zu kämpfen haben, dafs die ungemein hellen Kaliumlinien das Auge stark blenden und dafs in Folge dessen die Wahrnehmung der in der Nähe dieser Linien auftretenden Rubidiumlinien erschwert wird. Es findet diese Erscheinung ihre vollkommene Erklärung durch die Beobachtungen, welche Kayser und Runge[18]) bei ihren ausgezeichneten

---

[17]) Liebigs Annalen 119, 107.

[18]) Ueber die Spektren der Elemente, III. Abschnitt. Ueber die Linienspektren der Alkalien, Abhandlungen der kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1890, Anhang S. 1—66.

Untersuchungen über die Linienspektren der Alkalien gemacht haben. Kayser und Runge fanden nämlich, dafs beim Einbringen der Alkalisalze in den elektrischen Flammenbogen die verschiedenen Alkalimetalle unter gleichen Umständen in auffallend verschiedener Intensität ihr Spektrum liefern, indem die Linien des Lithiums und des Natriums aufserordentlich leicht und intensiv auftreten, während mit steigendem Atomgewicht nun eine rapide Abnahme der elektrischen Leuchtfähigkeit der Metallatome bemerkbar wird. Das Spektrum des Kaliums erscheint schon etwas weniger leicht; die Linien des Rubidiums treten aber schwer, die des Caesiums sehr schwer auf. Allgemein bekannt ist, dafs die Kaliflamme von einer verhältnismäfsig geringen Menge Natriumsalz für das blofse Auge verdeckt wird. Aber nicht minder bemerkenswert ist die Erscheinung, dafs bereits geringe Kalisalzmengen neben viel Rubidiumsalz ein auffallend starkes Kaliumspektrum geben. Die qualitative Prüfung von Rubidiumsalzen auf ihre Reinheit wird durch diesen Umstand aufserordentlich erleichtert; für diese analytischen Arbeiten ist das Spektroskop nicht nur ein unentbehrliches Instrument, sondern es läfst sich mit demselben auch eine derartige Schärfe und Sicherheit in dem Nachweis der geringsten Spuren von Kalium erreichen, wie wir sie nur für wenige Elemente besitzen.

Die gröfste Intensität zeigen beim Kalium wie beim Rubidium die Linien im Rot, welche nach Kaiser und Runge[19]) für Kalium die Wellenlängen 766,56 $m\mu$ und 769,93 $m\mu$ und für Rubidium die Wellenlängen 781,1 $m\mu$ und 795,0 $m\mu$ besitzen.[20]) Nach meinen

---

[19]) A. a. O. S. 23 und 25.

[20]) Aus der allgemein angenommenen Bezeichnung μ für das Mikron oder ein Millionstel Meter folgt ganz natürlich, dafs unter $\mu\mu$ ein Millionstel Mikron zu verstehen ist, während man ein Tausendstel Mikron oder Millimikron $m\mu$ zu schreiben hat, genau wie man ein Tausendstel Meter mm schreibt. So ergeben sich folgende Mafse für kleine Längengröfsen:

$1\ m = 10^{0}\ m$	$1\ \mu = 10^{-6}\ m$	$1\ \mu\mu = 10^{-12}\ m$
$1\ mm = 10^{-3}\ m$	$1\ m\mu = 10^{-9}\ m$	$1\ m\mu\mu = 10^{-15}\ m$

Ich betone dies auch an dieser Stelle deswegen, weil gegenwärtig in der Bezeichnung dieser kleinen Maafse noch grofse Inkonsequenz herrscht. So bedienen sich Kayser und Runge gelegentlich (A. a. O. Seite 12) des Millimikrons als Einheit, das sie aber statt mit $m\mu$, mit $\mu\mu$ bezeichnen und gehen dann wieder ohne nähere Erläuterung zu einem anderen Mafse, dem in England gebräuchlichen „tenth-metre", auch „Angström'sche Einheit" genannt, über. Die Umrechnung ist übrigens einfach, denn ein Tenthmetre $= 10^{-10}$ m ist der zehnte Teil eines Millimikrons $m\mu$. (Vgl. H. Erdmann, über Gröfsenordnungen, Zeitschr. f. Naturwissenschaften 1893, 66, 73).

Erfahrungen richtet man bei der Prüfung von Rubidiumsalzen auf Kaligehalt die Aufmerksamkeit am zweckmäfsigsten auf diesen Teil des Spektrums. Dabei ist zu beachten, dafs die beiden nur um 3 mμ auseinanderliegenden Kaliumlinien die Eigenschaft haben, sich stark zu verbreitern und daher nur durch besondere Einrichtungen (z. B. Lichtbrechung durch enggefurchte Gitter) einzeln sichtbar gemacht werden können; in den gewöhnlichen Spektralapparaten verschmelzen sie zu einer breiten Linie. Ferner ist zu berücksichtigen, dafs von den genannten Rubidiumlinien, welchen von Kayser und Runge beiden die Intensität 1 zuerteilt wird, die Linie mit der Wellenlänge 781,1 mμ erheblich heller strahlt als die Linie 795,0. Die Letztere verschwindet daher ganz, wenn die Kaliumlinie mit zu stark blendendem Glanze auftritt. Reinigt man daher technische Rubidiumsalze nach einer der im vorigen Abschnitt empfohlenen Methoden, so spiegelt sich der zunehmende Reinheitsgrad in dem Spektrum in folgender Weise wieder:

Spektra von Rubidiumsalzen verschiedenen Reinheitsgrades.

Spektralgegend im Rot	Wellenlängen der Spektrallinien in mμ	Qualität des untersuchten Salzes
Spektrum I. (Rb_1 K)	K = 770, Rb_1 = 781	Rubidiumsalz mit 1 bis 2 Proc. Kalium
Spekrum II. (Rb_2 Rb_1 K)	K = 770, Rb_1 = 781, Rb_2 = 795	„analysenreines“ Produkt
Spektrum III. (Rb_2 Rb_1 K)	Rb_1 = 781, Rb_2 = 795, K = 770	annähernd chemisch reines Salz
Spektrum IV. (Rb_1 Rb_2)	Rb_1 = 781, Rb_2 = 795	absolut chemisch reines Salz

Die Linie Rb_2 ist also bei dem gewöhnlichen kalihaltigen Salz überhaupt noch nicht sichtbar; erst wenn die Verunreinigung mit Kaliumsalz unter 1% sinkt, treten alle drei Linien deutlich auf. Muthmann beruft sich, um die hier ganz allein

und mit bewundernswert scharfen Resultaten anwendbare spektroscopische Methode zu discreditiren, auf keinen Geringeren als O. Pettersson. Aber wer sich die Mühe nimmt, die von Muthmann angezogene Abhandlung Pettersson's nachzulesen, bemerkt sofort, dafs es sich hier keineswegs um eine Arbeit über Rubidiumverbindungen handelt. Unter dem Titel: „Untersuchungen über die Molekularvolumina einiger Reihen von isomorphen Salzen“ unterzieht vielmehr Pettersson[21]) unter Anderem die spezifischen Gewichte einer grossen Zahl von Alaunen einer vergleichenden Prüfung. Unter den zahlreichen untersuchten Doppelsalzen, für deren Reinheit der Autor sich redlich bemüht, die nach dem damaligen Stande der Analyse möglichen Garantien zu bieten, befindet sich auch der Rubidiumalaun, der auf eine Verunreinigung mit Caesium geprüft wird, während Pettersson nicht nachzuweisen vermag, dafs sein Präparat kalifrei war, und sich desshalb in einer Anmerkung entschuldigt[22]). Die Entschuldigung ist garnicht unrichtig: das Spektrum eines 2—4 Proc. Chlorkalium enthaltenden Rubidiumsalzes (Spektrum I auf Seite 11) ist demjenigen des absolut chemisch reinen Salzes (Spektrum IV) äusserlich nicht unähnlich; eine verschiedene Nuance der K—Linie und der Rb—Linien ist für das Auge nicht erkennbar und ein dürftiger Spektralapparat gestattet selbst einem sorgfältigen Beobachter kaum, die verschiedene Lage dieser Linien zu messen. So wird sich Pettersson damit begnügt haben, die zwei Spektralstreifen seines Rubidiummaterials (Spektrum I) zu beobachten. Wenn er dann weiter feststellte, dafs durch Zugabe von noch mehr Kalisalz dieses Spektrum keine wesentliche Aenderung erlitt, so wird seine Schlussfolgerung verständlich. Pettersson arbeitete eben über ein umfangreiches Thema der allgemeinen Chemie und konnte unmöglich viel Zeit bei einzelnen analytischen Schwierigkeiten verlieren; hätte er sich da-

---

[21]) Nova Acta Soc. Scient. Upsaliensis, III Serie, Vol. IX, Abhandlung 4. (Jahrgang 1874/75).

[22]) A. a. O. Seite 26, Anmerkung 1. Die Note lautet wörtlich: „Die Vorschriften der Lehrbücher, Rubidiumsalze auch spektralanalytisch auf einen Gehalt an Kalium zu prüfen, konnten nicht gefolgt werden, da bei Spektralapparaten, die kein ganz ausserordentliches Brechungsvermögen besitzen, die Linien von Rubidium und Kalium so nahe aneinander fallen, dafs es vollkommen unmöglich ist, kleine Mengen von Kaliumsalz neben viel Rubidium zu entdecken.“

mals speziell mit der Reindarstellung von Rubidiumverbindungen beschäftigt, so wären diesem ausgezeichneten Forscher gewiss die so sehr charakteristischen Spektren II und III, welche den Uebergang zu dem reinen Rubidiumspektrum bilden, nicht entgangen und jene Anmerkung, die jetzt so traurige Verwirrung angerichtet hat, wäre ungeschrieben geblieben.

Auch Setterberg[23]) hat sich augenscheinlich durch die vorstehend erläuterten eigentümlichen Verhältnisse täuschen lassen, wenn er bemerkt, dafs eine Rubidiumlösung, obwohl spektralanalytisch rein, doch noch eine Spur Kalium enthalten könne.

Wenn Muthmann[24]) aber nun behauptet: „Ein Rubidiumpräparat kann mehrere Prozente Kalium enthalten, ohne dafs es gelingt, das letztere mittels der gewöhnlich benutzten Spektralapparate zu erkennen“ und „das einzige Mittel, die völlige Reinheit eines der seltenen Alkalimetalle darzuthun, ist die Analyse“,[25]) so ist dies eine höchst bedauerliche Verkennung der tatsächlichen Verhältnisse. Für Produkte mit mehreren Prozenten Kalium genügt zur Erkennung der Unreinheit die indirekte Analyse durch Chlorbestimmung vollkommen; da bedarf man der Spektralanalyse noch garnicht. Es muss daher heissen: Ein rohes Rubidiumpräparat wird zweckmässig erst auf 99 Proz. angereichert, bevor man daran geht, seinen Kaligehalt mittelst der gewöhnlich benutzten Spektralapparate zu untersuchen und das einzige Mittel, die völlige Reinheit des Rubidiums darzuthun, ist die Spektralanalyse.

III. Darstellung und Eigenschaften einiger Rubidiumsalze.

Die Salze des Rubidiums zeigen eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit und übertreffen in dieser Hinsicht meistens die entsprechenden Kalisalze, vor denen sie aufserdem durch ihre viel

---

[23]) Liebigs Annalen 211, 102.

[24]) Berichte d. d. chem. Ges. 26, 1019.

[25]) Unter „Analyse“ schlechtweg versteht Muthmann hier die indirekte Ermittelung des Kaliumgehaltes, wie sie beim Chlorrubidium nach dem Vorgange von Bunsen durch Gewichtsbestimmung des Chlors in Form von Chlorsilber zu geschehen pflegt.

gröfsere Schwere und durch stärkeren Glanz sofort zu unterscheiden sind. Da der Brechungscoefficient der Rubidiumsalze mit demjenigen der Kaliumsalze fast genau übereinstimmt, ist die Ursache für diesen eigentümlichen Glanz wohl in der stärkeren Absorption des Lichtes zu suchen. So erscheint z. B. eine ganz reine, frisch dargestellte Krystallisation von Rubidiumsulfat auf den ersten flüchtigen Blick wie mit schwarzen Punkten übersät, die sich bei genauerer Ansicht als diejenigen spiegelnden Flächen herausstellen, von denen zufällig kein Licht in das Auge reflektiert wird.

Die bereits von Godeffroy[26]) aufgestellte Regel, dafs die einfachen Salze des Rubidiums im Allgemeinen leichter löslich, alle Doppelsalze dieses Metall dagegen schwerer löslich sind als die entsprechenden Salze des Kaliums, habe ich bestätigt gefunden. Nur die Halogensauerstoffverbindungen machen eine Ausnahme; diese Salze schliefsen sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen den sogenannten Doppelsalzen an (vgl. unten Seite 24).

Der Umstand, dafs das Rubidium noch weit positiver als Kalium, Rubidiumhydroxyd noch erheblich basischer ist als Kali, macht sich bei den Salzen oft in sehr überraschender Weise geltend. Schon beim Rubidiumcarbonat macht man die Bemerkung, dafs es sich in Wasser unter sehr beträchtlicher Erhitzung auflöst, die etwa der Wärmeentwicklung beim Lösen von reinem Natriumhydroxyd gleichkommen mag. Die Lösung des Rubidiumcarbonats macht die Haut sehr schlüpfrig und fühlt sich daher zwischen den Fingern auch so an wie Natronlauge; sie löst in der Hitze Thonerde auf und läfst sie beim Erkalten allmälig als krystallinisches Pulver wieder ausfallen. Namentlich zeigt aber das Rubidium grofse Neigung, sich mit mehreren Aequivalenten elektronegativer Elemente oder Gruppen zu auffallend festen Verbindungen zu vereinigen. Das beweist schon die grofse Beständigkeit des Rubidiumdicarbonats, Disulfats und Pyrosulfats; aber das charakteristischste Beispiel ist wohl das unten (Seite 30) beschriebene Jodrubidiumtetrachlorid $RbJCl_4$. Durch die Entdeckung dieser so schön krystallisierenden, wohl charakterisierten Verbindung dürften nunmehr auch die übersauren Salze des Rubidiums ein erhöhtes Interesse beanspruchen.

---

[26]) Berichte d. d. chem. Ges. 9, 1365.

Ditte[27]) hat bereits gefunden, dafs das Rubidium in ganz hervorragendem Mafse dazu befähigt ist, eine gröfsere Zahl von Salpetersäureresten zu binden. Während nämlich das Ammoniumnitrat HNO_3 nur zu der beständigeren Verbindung $(NH_4)H(NO_3)_2$ und der unbeständigen $(NH_4)H_2(NO_3)_3$ addiert, auch das Kaliumnitrat nur zwe Moleküle Salpetersäurehydrat zu dem sauren Salz $KH_2(NO_3)_3$ zu binden vermag, gelang es ihm, zwei Moleküle Rubidiumnitrat mit weiteren fünf Molekülen Salpetersäure zu der merkwürdigen Verbindung $Rb_2H_5(NO_3)_7$ zu vereinigen. Soweit die Versuche Ditte's reichen, wird das Rubidium in dieser Hinsicht nur von dem Thallium übertroffen, das die Verbindung $TlH_3(NO_3)_4$ bildet. Denn es bindet

1 Mol.	NH_4NO_3	1—2 Mol. HNO_3;
1 „	KNO_3	2 „ HNO_3;
1 „	$RbNO_3$	$2^1/_2$ „ HNO_3;
1 „	$TlNO_3$	3 „ HNO_3.

R. Weber[28]) hat die überaus interessante Beobachtung gemacht dafs die Sulfate der drei stärksten Alkalien, das Kaliumsulfat, Rubidiumsulfat, Caesiumsulfat, denen sich noch das Thalliumsulfat anschliefst, im Gegensatz zu den Sulfaten der Alkalimetalle mit niederem Atomgewicht, sieben Moleküle Schwefelsäureanhydrid zu addieren imstande sind unter Bildung von Salzen der allgemeinen Formel $R_2O(SO_3)_8$. Das Caesiumsalz $Cs_2O(SO_3)_8$ geht nach Weber erst bei starkem Erhitzen bis zum Glühen in das Pyrosulfat $Cs_2S_2O_7$ über; das Kaliumsalz $K_2O(SO_3)_8$ dagegen zersetzt sich bereits bei sehr niederer Temperatur. Ueber die Rubidiumverbindung $Rb_2O(SO_3)_8$ teilt Weber mit, dafs sie beim Erhitzen das Pyrosulfat hinterläfst, spricht sich aber nicht bestimmt darüber aus, ob diese Verbindung beständiger ist als das entsprechende Kalisalz. Nach allen Analogien ist aber mit Sicherheit anzunehmen, dafs das Rubidiumoctosulfat sich in dieser Hinsicht dem so auffallend beständigen Caesiumoctosulfat nähern wird.

Rubidiumdisulfat $RbHSO_4$ und Rubidiumpyrosulfat $Rb_2S_2O_7$. — Löst man das Rubidiumsalz einer flüchtigen Säure in überschüssiger Schwefelsäure und raucht in einer Alkalischale aus Platin auf den kleinen Flammen eines Volhard'schen

---

[27]) Action des azotates métalliques sur l'acide azotique monohydraté, Compt. rend. 89, 576 und 641; Ann. chim. phys. [5] 18, 320.
[28]) Berichte d. d. chem. Ges. 17, 2497.

Gasofens ab, so hinterbleibt Rubidiumdisulfat $Rb\,H\,SO_4$ als ein klares, etwas dickflüssiges Oel, das beim vollständigen Abkühlen zu einer sehr schönen, strahligen Krystallmasse erstarrt. Bei höherer Temperatur bildet sich das Rubidiumpyrosulfat, welches eine glasartige, beim Erkalten mit lautem Knistern vielfach zerberstende Masse darstellt. Selbst in dünner Schicht auf Rotglut erhitzt, verliert es nur sehr wenig Schwefeltrioxyd, wie folgende Zahlen beweisen:

Von vorher auf Rotglut erhitztem Rubidiumpyrosulfat hinterliefsen 1,4570 g bei anhaltendem Erhitzen auf helle Gelbglut 1,0991 g $Rb_2\,SO_4$, entsprechend 48,32 % Rb. Für reines $Rb_2\,S_2\,O_7$ berechnen sich 49,22 % Rb.

Erst beim anhaltenden Erhitzen auf voller Bunsenflamme geht das Pyrosulfat unter Aufblähen und Entweichen von Schwefelsäureanhydrid in ganz poröses, weifses, neutrales Rubidiumsulfat über, welches über dem Bunsenbrenner nicht zusammenschmilzt. Die grofse Beständigkeit des Pyrosulfats ist übrigens schon Pettersson[29]) gelegentlich seiner Arbeit „über die Molekularvolumina isomorpher Salze" aufgefallen. „Nur durch Glühen mit überschüssigem kohlensaurem Ammon", so schreibt er, „gelang es, aus dem sauren schwefelsauren Rubidion neutrales Salz darzustellen." Ich mufs aber demgegenüber betonen, dafs es bei der Analyse eines Rubidiumsalzes nichts nützt, das in dem glasartigen Zustande befindliche Rubidiumpyrosulfat unter Zugabe von etwas Ammoniumcarbonat zu erhitzen, denn in diesem kompakten Zustande wird das Pyrosulfat von den sich zu rasch verflüchtigenden Ammoniakdämpfen nicht angegriffen und verliert dabei kaum an Gewicht. Das beim anhaltenden heftigen Glühen erhaltene poröse Sulfat dagegen mag man nach dem Wägen zur Sicherheit nochmals mit einem Körnchen Ammoniumcarbonat erhitzen.

Zur Darstellung des neutralen Sulfats ist nach dem Vorstehenden jeder über das saure Sulfat führende Weg zu verwerfen. Man fällt vielmehr die heifse Lösung des Rubidiumeisenalauns (siehe unten Seite 18) mit aus gebranntem Marmor hergestellter Kalkmilch und trennt von dem ausfallenden Gyps und Eisenhydroxyd sowie von überschüssigem Kalk durch Absaugen auf einem Nutschenfilter. Die in der so gewonnenen Rubidiumsulfatlösung noch

[29]) A. a. O. Seite 33.

vorhandene kleine Menge Kalk fällt man mit Rubidiumcarbonat, neutralisiert das Filtrat mit Schwefelsäure und dampft zur Krystallisation. Aus technischem Rubidiumthonerdealaun gewinnt man auf dem nämlichen, bereits von Feit und Kubierschky[30]) eingeschlagenen Wege sehr bequem ein rohes Rubidiumsulfat. Der Ammoniakgehalt des rohen Alauns stört dabei nicht; dagegen fällt das so erhaltene, im Aussehen tadellose Sulfat kalihaltig aus und es mufs besonders betont werden, dafs sich diese Verunreinigung aus dem Rubidiumsulfat durch Umkrystallisieren in keiner Weise entfernen läfst (vgl. S. 5).

An Löslichkeit übertrifft das Rubidiumsulfat das Kalisalz aufserordentlich. Ich fand in 100 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung 34,4 g Rubidiumsulfat; dieselbe Lösung, längere Zeit bei 10° aufbewahrt, setzte noch einige Krystalle ab und zeigte dann das spezifische Gewicht 1,2978 bei 10°.

100 ccm bei 10° gesättigte Rubidiumsulfatlösung, bei 10° gemessen, wogen 129,775 g.

Eine bei 10° gesättigte Kaliumsulfatlösung enthält nach Mulder[31]) nur 9,7 g auf 100 g Wasser und zeigt das spezifische Gewicht 1,08. Bei höherer Temperatur sind beide Salze viel leichter löslich. In der Angabe von Michaelis[32]), 100 Teile Wasser „von 70°“ lösten

42 Teile Rb_2SO_4,
9,58 Teile K_2SO_4

steckt also entschieden ein Fehler. Sie kann sich nur auf kaltes Wasser, vielleicht von 7° oder von 17° beziehen.

Das spezifische Gewicht des festen Rubidiumsulfats ergiebt sich aus der Untersuchung von Pettersson bei 16,8° zu 3,640, während Kaliumsulfat bei 18,2° nur 2,668 wiegt.

Rubidiumthonerdealaun, $RbAl(SO_4)_2 + 12\,H_2O$. — Den bisherigen Angaben über diesen Rubidiumalaun sei hinzugefügt, dafs das wasserhaltige Salz, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, bei 105° zu einer zähen, klaren Flüssigkeit schmilzt, die bei weiterem Erhitzen sofort ins Sieden kommt und unter Aufblähen in den wasserfreien Alaun übergeht. Der wasserfreie gebrannte Alaun bildet eine

30) A. a. O. Seite 339.
31) Gmelin-Kraut, 6. Aufl. Bd. II, 1 Abt. S. 46.
32) Michaelis, ausführl. Lehrbuch III, 269.

rein weifse, poröse, leicht zerreibliche Masse, die beim Glühen nur sehr allmälig etwas Schwefelsäureanhydrid abgiebt. Erhitzt man das wasserhaltige Salz nur eben bis zum Schmelzen und läfst wieder erkalten, so erstarrt der Alaun nicht wieder krystallinisch, sondern bleibt glasig amorph und klebrig. Kalialaun schmilzt schon bei 92,⁰5,[34]) während ich bei reinem Caesiumalaun den Schmelzpunkt 120,⁰5 beobachtete. Das sind Unterschiede von bemerkenswerter Höhe; man könnte versucht sein, eine Beziehung zwischen diesen Schmelzpunktszahlen und den Atomgewichten der Alkalimetalle aufzustellen:

	Schmelzpunkt des Thonerdealauns.	Diff.	Atomgewicht	Diff.
K	92,5 ⁰		39	
		12,⁰5		46
Rb	105 ⁰		85	
		15,⁰5		48
Cs	120,⁰5		133	

Das Brechungsvermögen meines Rubidiumalauns bestimmte Le Blanc[35]) zu 1,45648 bei 20—23 ⁰.

Rubidiumeisenalaun, $RbFe(SO_4)_2 + 12\,H_2O$. — Der Eisenalaun des Rubidiums wurde bisher nur von Soret[36]) angeführt, der ihn neben vielen andern Alaunen ausschliefslich zum Zwecke physikalischer Untersuchung darstellte. Einige die Lichtbrechung und die Dichte betreffende Konstanten sind daher das Einzige, was über dieses hervorragend schöne und charakteristische Salz bisher veröffentlicht worden ist; auf die Wichtigkeit, welche dieses Doppelsalz für die Reindarstellung der Rubidiumverbindungen besitzt (vgl. oben Seite 6), ist Soret natürlich nicht aufmerksam geworden. Man gewinnt den Rubidiumeisenalaun in prachtvollen, grofsen, schwach amethystfarbigen Oktaedern, wenn man eine kalt gesättigte Rubidiumsulfatlösung mit der berechneten Menge einer Ferrisulfatlösung vom spezifischen Gewicht 1,5 versetzt. Namentlich aus Mutterlaugen bei langsamer Krystallisation erhält man sehr regelmäfsige, allseitig frei ausgebildete Krystalle, welche Herr Prof. O. Lüdecke in Halle auf meine Bitte freundlichst einer Messung

---

[34]) Michaelis. ausführl. Lehrbuch (Graham-Otto), 5. Aufl. IV, 60.
[35]) Zeitschr. phys. Chem. 10, 448.
[36]) Compt. rend. 1884, 99, 869; vgl. auch über Alaune seltener Metalle daselbst 1885, 101, 156.

unterzogen hat. Der Winkel des Oktaeders wurde dabei im Mittel zu 70° 40′ gefunden, während sich 70° 32′ berechnen. Die untersuchten Krystalle waren gröfstenteils isotrop, nur einer zeigte Doppelbrechung.

Der Eisenalaun ist in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem viel weniger leicht löslich. Die kalte Lösung sieht hellgelb aus, die heifse aber gelbrot. Obwohl sich also dieses Salz aus siedendem Wasser ohne erhebliche Zersetzung umkrystallisieren läfst, deutet doch die Färbung der heifsen Lösung darauf hin, dafs auch der Rubidiumeisenalaun in wässeriger Lösung jener Dissociation fähig ist, welche beim Kaliumeisenalaun in so hohem Grade eintritt. Der Kaliumeisenalaun löst sich bekanntlich [37]) in heifsem Wasser mit blutroter Farbe unter Zersetzung auf und scheidet sich aus wässeriger Lösung nur ab, wenn sie auf 0° oder wenig darüber abgekühlt wird. [38]) Neben dem Kaliumeisenalaun oder an seiner Stelle krystallisieren überdies der sogenannte Mausit [39]) und andere Doppelsalze, von denen Scheerer [40]) nicht weniger als sechs verschiedene beschreibt. Dieser Leichtveränderlichkeit des Kaliumeisenalauns ist es vornehmlich zu danken, dafs der Rubidiumeisenalaun, wenngleich aus rohem Rubidiumsulfat bereitet, bereits nach einmaliger Krystallisation absolut kalifrei erhalten wird.

Herr Privatdozent Dr. M. Le Blanc veranlafste Herrn Roland, den Brechungsexponenten (n) und die Dichte (d) meines Rubidiumeisenalauns zu bestimmen und fand für das feste Salz $Rb\,Fe\,(SO_4)_2 + 12\,aq$:

$$n = 1{,}48225 \text{ bei } 21-22^{0}.$$
$$d = 1{,}9520.$$

Wenn man die Zahl, die das Brechungsvermögen angiebt, um Eins vermindert, durch das spezifische Gewicht teilt und mit dem Molekulargewicht (M) multipliziert, so erhält man die Molekularrefraktion [41])

$$MR = \frac{n-1}{d} M = 135{,}63.$$

---

[37]) Vgl. u. a. Rose, Poggendorff's Ann. 94, 459.
[38]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chem. VI. Aufl. B. 3 386.
[39]) Haidinger, Poggendorff's Ann. 90, 474; 94, 246.
[40]) Daselbst 87, 73.
[41]) Vgl. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. II. Aufl. Bd. I, 431.

Für Rubidiumeisenalaun berechnet sich aus dem Brechungsvermögen und der Dichte einer 7—10 prozentigen Lösung die Molekularrefraktion MR = 136,92.

Die Schmelzpunkte der Eisenalaune liegen, verglichen mit denen der Thonerdealaune, auffallend niedrig. Taucht man ein mit gepulvertem Rubidiumeisenalaune gefülltes Schmelzpunktsröhrchen in ein auf 60^0 oder darüber erhitztes Bad, so schmilzt der Alaun zu einem hellgelben, klaren Oel, welches sich aber bald unter Zersetzung trübt. Erhitzt man den Alaun langsam, so sintert er schon zwischen 50 und 60^0 allmählich unter Zersetzung zusammen. Ein vollständiges Schmelzen des einmal zersetzten Präparats ist selbst bei höheren Temperaturen nicht mehr zu erreichen.

Kaliumeisenalaun, $KFe(SO_4)_2 + 12aq$, frisch bereitet und bei einer Temperatur von $+2$ bis $+3^0$ zwischen Filtrierpapier getrocknet, stellte ein fast rein weifses Krystallpulver dar und zeigte den Schmelzpunkt $+33^0$, unter ganz analogen Erscheinungen wie der Rubidiumeisenalaun. Nur folgt bei dem Kaliumdoppelsalz die Zersetzung noch schneller auf das Zusammenschmelzen. Der so überraschend niedrige Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt des Kaliumeisenalauns erklärt die Schwierigkeiten, welche den mit der Darstellung dieses Doppelsalzes beschäftigten Forschern entgegengetreten sind.[42])

Der Rubidiumchromalaun, $Rb\,Cr\,(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, krystallisiert beim Zusammengeben konzentrierter Rubidiumsulfatlösung mit einer Lösung von violettem Chromsulfat[43]) allmählich in violetten, wohlausgebildeten Oktaëdern, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. In heifsem Wasser ist der Alaun keineswegs schwer löslich; dennoch hat aber Pettersson[44]) recht, wenn er angiebt, dafs das Salz nur aus grofsen Mengen Wasser umkrystallisiert erhalten werden könne. Denn beim Aufkochen ergrünt die Lösung

---

[42]) Gmelin-Kraut III, 386.

[43]) Krystallisiertes Chromsulfat läfst sich aufserordentlich bequem bereiten, indem man eine Lösung von 100 g Chromsäure in 125 ccm Wasser mit einer erkalteten Mischung von 150 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser versetzt, durch Aetherdämpfe nach Etard (Compt. rend. 84, 1089) reduziert, in möglichst wenig kaltem Wasser löst und mit Alkohol fällt.

[44]) Nova Acta Soc. Upsaliensis [3] 9, Abhandlung 4, Seite 26 Anmerkung 2.

dieses Chromalauns und krystallisiert dann beim Erkalten nicht mehr. Das spezifische Gewicht ist nach Pettersson 1,968 bei 16,°8.

Die Dichten der Alaune der schweren Alkalimetalle sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Ich habe dazu nur Werte von Soret benutzt. Man wird leicht sehen, dafs diese Werte wenigstens hinsichtlich des Rubidiums korrekturbedürftig sind. Aber ich habe Bedenken getragen, einseitig diese Korrekturen vorzunehmen, die der Tabelle andererseits den Vorzug rauben würde, dafs sie in einheitlicher Weise von einem Beobachter gewonnene und daher gut vergleichbare Zahlen enthält.

Dichte der Alaune $RM(SO_4)_2 + 12aq$ nach Soret.

	R = K	R = Rb	R = Cs	R = Tl
M = Al	1,735	1,852	1,911	2,257
M = Cr	1,817	1,946	2,043	2,236
M = Fe	1,806	1,916	2,061	2,385

Rubidiumborfluorid, $RbBF_4$. — Trägt man in einen etwa zur Hälfte mit Flufssäure gefüllten Platintiegel krystallisierte Borsäure ein, solange sich dieselbe unter starker Erhitzung auflöst, und filtriert nach dem Erkalten durch einen mit Papierfilterscheibe versehenen Platinsiebtiegel, so erhält man eine klare Lösung von Borfluorwasserstoffsäure. Diese Lösung fällt aus einer Rubidiumsalzlösung (z. B. Lösung von 1 g Rubidiumsulfat in 3 ccm Wasser) beim Aufkochen einen reichlichen Niederschlag, der in seinen physikalischen Eigenschaften lebhaft an Kaliumborfluorid und Kaliumsiliciumfluorid erinnert. Da Lithiumborfluorid zerfliefslich, Magnesium- und Natriumborfluorid sehr leicht löslich und auch Calciumborfluorid löslich ist, können die schwerlöslichen Borfluordoppelsalze als ziemlich charakteristisch für die Kaliumgruppe gelten. Von einer Trennung der drei Kalimetalle mit Hilfe dieser Salze von einander kann aber gar keine Rede sein, wie aus folgenden Bestimmungen von Godeffroy[45]) sofort erhellt:

Löslichkeit in 100 T.	KBF_4	$RbBF_4$	$CsBF_4$
Wasser von 20°	1,43	0,55	0,02.

[45]) Berichte d. d. chem. Ges. 9, 1366; Arch. Pharm. 1876, [3], 9, 343. — Die von Godeffroy angegebene Zahl für $CsBF_4$ „0,92“ ist sicher ein Druckfehler für 0,02, da selbst in siedendem Wasser sich nur 0,04 Proz. lösen.

Nach Stolba ist das Kaliumborfluorid sogar noch erheblich schwerer löslich.

Das schwerstlösliche aller nach dieser Richtung untersuchten Rubidiumsalze ist das Rubidiumkobaltinitrit $Rb_3 Co (NO_2)_6 + H_2O$. Zu seiner Erzeugung verwende ich in Modifikation der Angaben von Rosenbladt[46]) folgendes Reagens: 30 g krystallisiertes Kobaltnitrat werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit 100 ccm einer konzentrierten Natriumnitritlösung (entsprechend 50 g $Na NO_2$) gemischt und 10 ccm Eisessig zugegeben. Nach einigen Sekunden beginnt eine lebhafte Entwicklung von farblosem Stickoxydgas und das Kobalt geht in die dreiwertige Form über, was sich an der Farbenänderung der Lösung beobachten läfst. Da das käufliche Natriumnitrit meist eine Spur Kali enthält, setzt das Reagenz beim Stehen über Nacht gewöhnlich ein wenig eines gelben Niederschlages ab, von dem man dann abfiltriert. Die so erhaltene 15fach normale Lösung kann zum Gebrauch noch verdünnt werden. Sie stellt ein ganz aufserordentlich empfindliches Reagenz auf die schweren Alkalimetalle dar und fällt Rubidiumsalze selbst aus äufserst verdünnter Lösung vollständig aus. Auch Kaliumsalze lassen sich bereits in sehr kleinen Mengen durch das Natriumkobaltnitrit nachweisen, sodafs dieses Reagenz, welches vor dem Platinchlorid aufser der grösseren Empfindlichkeit auch den Vorzug der Billigkeit besitzt, gewifs eine gröfsere Beachtung verdient, als demselben bis jetzt in der analytischen Praxis geschenkt worden ist. Bei 17⁰ bedürfen nach Rosenbladt zur Lösung

$Cs_3 Co (NO_2)_6 + 1 H_2O$	$Rb_3 Co (NO_2)_6 + 1 H_2O$	$K_3 Co(NO_2)_6 + {}^1/_2 H_2O$
20 100	19 800	1 120 Teile Wasser,

wohingegen die Platindoppelsalze bei 20⁰ nur gebrauchen

$Cs_2 PtCl_6$	$Rb_2 Pt Cl_6$	$K_2 Pt Cl_6$
1 266	709	89 Teile Wasser.

Rubidiumcarnallit, $Rb Mg Cl_3 + 6 H_2O$. — Versetzt man eine Lösung von 1 T. Chlorrubidium in 2 T. Wasser mit 5 Gewichtsteilen krystallisiertem Chlormagnesium, so tritt nicht wie bei der Lösung von kryst. Chlormagnesium in Wasser eine Abkühlung, sondern eine merkliche Erwärmung ein, indem das Gemisch in einen Krystallbrei des Doppelsalzes übergeht. Erst auf Zugabe von

46) Berichte d. d. chem. Ges. 19, 2531.

2 weiteren Teilen Wasser erhält man beim Erhitzen eine klare Lösung, die beim Wiedererkalten den Rubidiumcarnallit in reichlicher Menge in wohlausgebildeten, grofsen, glänzenden rhombischen Säulen abscheidet, welche viele nahezu rechteckig begrenzte Flächen aufweisen. Das Salz ist gar nicht zerfliefslich, sondern hält sich an der Luft, nachdem es von der anhaftenden Chlormagnesiumlauge durch Abpressen zwischen Filtrierpapier befreit ist, vollkommen trocken und unverändert. Von Feit und Kubierschky,[47]) die dieses Doppelsalz entdeckt und analysiert haben, wurde bereits darauf hingewiesen, dafs der Rubidiumcarnallit in seinen Eigenschaften erheblich von dem Kaliumcarnallit abweicht. Kaliumcarnallit, mit wenig Wasser übergossen, zersetzt sich unter Abscheidung von Chlorkalium; auch beim Wiedererkalten einer heifs bereiteten Lösung krystallisiert Chlorkalium. Rubidiumkarnallit wird dagegen durch Wasser nicht zersetzt und läfst sich ohne Veränderung aus heifsem Wasser umkrystallisieren.

Doppelsalze des Chlorrubidiums, mit einer Reihe von Schwermetallchloriden: $Rb_2 Mn Cl_4$, $Rb_2 Cd Cl_4$, $Rb_2 Hg Cl_4$, $Rb Au Cl_4$ hat R. Godeffroy[48]) beschrieben. Diese zeigen verschiedene, mit zunehmendem Molekulargewicht meist abnehmende Krystallwassergehalte.

Mit Bleitetrachloridlösungen geben Rubidiumsalze einen sehr schwer löslichen Niederschlag, den ich noch nicht näher untersucht habe.

Ueberchlorsaures Rubidium, $Rb Cl O_4$. — Verdünnt man Ueberchlorsäure mit soviel Wasser, (ungefähr 1 : 100), dafs Chlorkalium durch die Säure eben nicht mehr gefällt wird, so erzeugt Chlorrubidiumlösung in dieser verdünnten Säure noch einen sehr reichlichen weifsen, krystallinischen Niederschlag. Das Rubidiumperchlorat ist also in Wasser entschieden schwerer löslich als Kaliumperchlorat, wie auch aus einer Bestimmung von Longuinine[49]) folgt, nach der bei 21°, 3

1 Gewichtsteil $KClO_4$	57,9
1 Gewichtsteil $RbClO_4$	92,1

---

[47]) Chemikerzeitung 1892, 336.

[48]) Dieses Archiv 1878, 212, 47.

[49]) Liebig's Annalen 122, 123.

Teile Wasser brauchen. Das Rubidiumperchlorat krystallisiert aus heifsem Wasser in stumpfen, Würfeln nicht unähnlichen Rhomben.

Chlorsaures Rubidium ist ebenfalls schwerer löslich als Kaliumchlorat, denn es lösen 100 Teile Wasser:

Name des Salzes	Temperatur	Gelöste Menge	Beobachter	Litteratur
$K Cl O_3$	13°,32	5,6	Gay-Lussac	Ann. Ch. phys. 11, 314
$Rb Cl O_3$	13°	3,9	Reissig	Liebig's Ann. 127, 33

Jodsaures Rubidium $Rb JO_3$ ist ziemlich schwerlöslich im Wasser.

Saures jodsaures Rubidium $Rb H J_2 O_6$ scheint noch etwas schwerer löslich zu sein, als das saure jodsaure Kalium, das 73 Teile kalten Wassers zur Lösung bedarf.

Wie schon eingangs dieses Abschnittes bemerkt, schliessen sich also die Halogensauerstoffverbindungen des Rubidiums und Kaliums in ihren Löslichkeitsverhältnissen nicht den einfachen Salzen dieser Metalle, sondern ihren Doppelsalzen an. Die Halogensauerstoffsäuren $H Cl O_3$, $H Cl O_4$, $H J O_3$ treten dadurch in Parallele mit den zum Teil hypothetischen komplexen Säuren $H_2 Pt Cl_6$, $H_2 Si F_6$, $H B F_4$, $H_3 Co (No_2)_6$, $H Mg Cl_3$, $H Au Cl_4$, $H J Cl_4$. Alle diese Säuren sind im freien Zustande mehr oder weniger leicht dem Zerfall anheimgegeben; ihre Salze sind um so beständiger und um so schwerer löslich, je positiver das Alkalimetall ist, welches die die Zersetzlichkeit bedingenden Wasserstoffatome ersetzt.

Darstellung von Chlorrubidium auf trockenem Wege. — 274 g Rubidiumeisenalaun (oder 260 g Rubidiumthonerdealaun) werden in einer grossen Reibschale mit 100 g gebranntem Marmor und 27 g Chlorammonium zu einem gleichmässigen Pulver verrieben und in einer Nickelschale auf Volhard'schem Gasofen solange erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Dann wird die Fritte zerrieben und nochmals auf dem Gasofen möglichst stark erhitzt oder besser in einem Glühofen im Platintiegel, Eisentiegel oder auch im hessischen Tiegel kurze Zeit auf Rotglut gebracht. Das gepulverte Produkt verreibt man eine Viertelstunde lang mit 1 l kaltem Wasser, saugt auf dem Nutschenfilter ab und wäscht mit im Ganzen 400 ccm Wasser in sehr kleinen Portionen nach.

Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt und mit Barytwasser versetzt, bis die Lösung schwefelsäurefrei ist; man verbraucht ungefähr $^1/_4$ l kaltgesättigtes Barytwasser. Von dem Baryumsulfat trennt man durch ein Faltenfilter und leitet in die siedend heisse klare Lösung einige Minuten lang einen kräftigen Kohlensäurestrom. Falls die Lösung dadurch ihre stark alkalische Reaktion verlieren und noch Kalk enthalten sollte, muss man etwas Rubidiumcarbonatlösung zugeben. Man dampft nun in einer Nickelschale auf ein kleines Volumen ein, neutralisiert die von einem kleinen Rest Calciumcarbonat abfiltrierte Chlorrubidiumlösung mit Salzsäure und dampft zur Krystallisation ein. Auch durch Einleiten von Salzsäuregas in seine konzentrirte Lösung kann man das Chlorrubidium abscheiden.

Bromrubidium wird auf ganz analoge Weise erhalten wenn man in obenstehender Vorschrift an Stelle von 27 g Chlorammonium 50 g Bromammonium anwendet.

IV. Darstellung, Prüfung und Verhalten von Rubidium jodatum.

Das Jodrubidium, welches von der chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering zu pharmazeutischen Zwecken in den Handel gebracht wird, habe ich wegen seiner im Abschnitt VI näher zu erörternden Heilwirkungen eingehender untersucht als die bisher besprochenen Salze. Das Rubidiumjodid ist bereits von Reissig[50]) durch Zersetzung des kohlensauren Rubidiums mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Dieses Verfahren ist aber, ganz abgesehen von der Schwierigkeit der Darstellung reiner farbloser Jodwasserstoffsäure, zur Gewinnung des Jodrubidiums im gröfseren Mafsstabe um so weniger geeignet, als schon die Reindarstellung des kohlensauren Rubidiums eine umständliche und kostspielige ist und durch die ätzenden Eigenschaften dieses Carbonats erschwert wird. Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Chlorrubidium und von Bromrubidium auf trockenem Wege läfst sich auf das Jodid nicht anwenden, weil sich beim Erhitzen von Jodammonium mit Rubidiumalaun trotz des basischen Zuschlags freies Jod in Menge verflüchtigt. Ich habe daher in Gemeinschaft mit meinem Bruder

[50]) Liebig's Ann. 127, 34.

ein Verfahren zur Herstellung von Jodrubidium direkt aus Rubidiumalaun auf nassem Wege ausgearbeitet, welches bereits an anderem Orte publiziert ist[51]). Das nach jenem Verfahren hergestellte Jodrubidium wurde so analysiert, dafs man eine abgewogene Probe des bei 140° getrockneten Salzes in einem runden Kölbchen mit 10 ccm kalt gesättigter Eisenammoniakalaunlösung und 1 ccm mäfsig verdünnter Schwefelsäure (1 vol. H_2SO_4 : 2 vol. H_2O) unter Zusatz von einigen Stückchen Bimstein erhitzte, das übergehende Jod in 20 ccm 10proz. Jodkaliumlösung auffing und mit Thiosulfat titrierte. Zur Bestimmung des Rubidiumgehaltes diente die Ueberführung in das Sulfat.

0,6659 g technisches Jodrubidium gaben Jod entsprechend 32,58 ccm Thiosulfat vom Faktor 0,0970.

1,3738 g technisches Jodrubidium gaben 0,8594 Rb_2SO_4.

	Berechnet für *Rb* J = 211,74	Diff.	Gefunden
J	59,70	+ 0,36	60,06
Rb	40,30	— 0,27	40,03
	100,00		100,09

Da ähnliche Zahlen hei mehrfacher Wiederholung der Analyse rhalten wurde n, ist der geringe Mehrgehalt an Jod und Mindergehalt an Metall nicht einer zufälligen Analysenabweichung zuzuschreiben, sondern einem durch das Spektroskop nachweisbaren kleinen Kaliumgehalt. Diesen geringen Kaliumgehalt aus den für Jod analytisch gefundenen Werten zu berechnen, dürfte kaum statthaft sein, da aus den Analysengleichungen die Infinitesimal, rechnung (in der auf Seite 8 erörterten Weise angewandt) ergiebt dafs hier

$$\frac{d\,\mathfrak{J}}{d\,\mathfrak{K}\mathfrak{J}} = 0{,}1662,$$

also ein Fehler in der Jodbestimmung fast genau den sechsfachen Fehler im berechneten Jodkaliumgehalt veranlassen würde.

Das Jodrubidium gehört, wie schon oben (Seite 6) erwähnt, zu den wenigen Salzen des Rubidiums, welche sich durch einfaches Umkrystallisieren aus Wasser völlig von Kali befreien lassen. Indessen gehört dazu eine etwa viermal wiederholte Krystallisation, damit die

[51]) Verfahren zur Darstellung von Jodrubidium, D. R. P. No. 66286 vom 13. Mai 1892.

Kaliumlinie im Spektroskop völlig verschwindet und statt der Uebergangsspektren II und III (Seite 11) das reine Rubidiumspektrum IV auftritt. Bei der aufserordentlichen Leichtlöslichkeit des Salzes bleibt bei diesem oft wiederholten Umkrystallisieren natürlich die Hauptmenge in den Mutterlaugen, sodafs man schon namhafte Quantitäten von Jodrubidium in Arbeit nehmen mufs, um ein ansehnliches Präparat an absolut kalifreiem Salz zu gewinnen. Um ein völlig einwandsfreies Material zu besitzen, wurden $1^1/_2$ Kilogramm des schon recht reinen, krystallisierten technischen Jodrubidiums noch dreimal aus soviel Wasser umkrystallisiert, dafs das Gewicht der heifsen Lösungen 70° Bé (heifs gesättigte Lösungen zeigen 72° Bé oder 1,9629 sp. G.) nicht überstieg, und so 136 g eines absolut reinen Musterpräparats erhalten. Mit diesem Material sind die nachfolgend mitgeteilten Konstanten bestimmt worden.

1,4631 g reines, bei 105° getrocknetes Jodrubidium gaben im Chlorstrom anfangs gelinde, dann bis zur eben beginnenden Rotglut erhitzt, 0,6310 Rb Cl.

	Berechnet für Rb J = 211,74	Gefunden
Rb	40,30	40,15.

Diese einfache Analysenmethode dürfte sich am meisten zur Bestimmung eines spektroskopisch nachgewiesenen Jodkaliumgehaltes im Jodrubidium empfehlen. Die Gewichtsabnahme des Jodrubidiums beim Erhitzen im Chlorstrom läfst sich mit aufserordentlicher Genauigkeit ausführen; der Wägefehler dürfte bei sorgfältiger Ausführung $^2/_{10}$ mg nicht übersteigen. Nennen wir diese Gewichtsabnahme $\mathfrak{A}$ und den Jodkaliumgehalt $\mathfrak{KJ}$, so wird

$$\frac{d\,\mathfrak{A}}{d\,\mathfrak{KJ}} = 0{,}1200,$$

sodafs bei Anwendung von etwa 2 g Jodrubidium zur Analyse die Bestimmung des Jodkaliumgehaltes auf 0,1 Proz. genau ausfallen wird. Voraussetzung ist dabei allerdings, dafs der gegenwärtig angenommene Wert für das Atomgewicht des Rubidiums

Rb = 85,20

(bezogen auf O = 15,96) volles Vertrauen verdient.

Spezifisches Gewicht der Jodrubidiumlösungen. — Eine Lösung von 20 g reinem Jodrubidium wurde mit Wasser zu 200 ccm aufgefüllt. Diese Lösung, welche also 0,1 g im Kubik-

zentimeter enthält, zeigte bei Zimmertemperatur das spezifische Gewicht 1,0755; eine Lösung, welche 0,05 g im Kubikzentimeter enthielt, wog 1,0353. Die kalt gesättigte Lösung wog 1,726, die heifs gesättigte Lösung 1,9629. Ganz analoge Bestimmungen finde ich für Jodkalium in der Litteratur nicht[52]), jedoch ist leicht ersichtlich, dafs das Jodrubidium in der Kälte nicht sehr viel leichter löslich ist als Jodkalium, in der Wärme dagegen erheblich leichter. Diese stärkere Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur beim Jodrubidium zeigen auch schon folgende einigermafsen mit einander vergleichbaren Werte, die ich den Bestimmungen von Mulder[53]) (KJ) und von Reissig[54]) (Rb J) entnehme. 100 Teile Wasser lösen

Jodkalium 132,1 T. bei 5°; 140,2 T. bei 15°
Jodrubidium 137,5 T. bei 6,9°; 152,0 T. bei 17,4°.

Die Löslichkeit des Jodrubidiums wächst mit der Temperatur stärker als diejenige des Jodkaliums.

Der Brechungscoefficient des festen Jodrubidiums ist nach Bestimmungen, die Herr Le Blanc mit meinem Material ausgeführt hat

$$n = 1,6262,$$

das specifische Gewicht

$$d = 3,447,$$

woraus sich die Molekularrefraktion ergiebt:

	Gefunden	Berechnet aus wässeriger Lösung
MR	38,45	39,16.

Die electrolytische Leitfähigkeit der Jodrubidiumlösungen festzustellen war von besonderem Interesse, weil die Leitfähigkeit der Jodide aller leichteren Alkalimetalle bereits für sehr verschiedene Koncentrationen bestimmt ist. Herr Dr. J. Wagner, Assistent des physikalisch-chemischen Instituts in Leipzig, hat auf meine Bitte die Güte gehabt, diese Bestimmungen auszuführen. Dabei hat sich das Resultat ergeben, dafs entsprechend der extremen Positivität und überaus grofsen Reaktionsfähigkeit des Rubidiums.

---

[52]) Eine 10 prozentige Lösung von Jodkalium (10 g in 100 g, nicht in 100 ccm) wiegt nach Kremers 1,078, eine 5prozentige 1,038 (Gmelin-Kraut, Bd. II, 1. Abt. S. 60).
[53]) Gmelin-Kraut, daselbst Seite 59.
[54]) Liebig's Annalen 127, 34.

wie sie in der ungemein starken Alkalität des Rubidiumhydroxyds zum Ausdruck gelangt, den Rubidiumjodidlösungen eine aufsergewöhnlich hohe Leitfähigkeit für den elektrischen Strom zukommt. Da die erhaltenen Zahlen nur im Vergleich mit den bei anderen Alkalimetalljodiden gewonnenen Werten verständlich sind, stelle ich sie nachfolgend mit den von Ostwald herrührenden Bestimmungen für Jodlithium, Jodnatrium und Jodkalium zu einer Tabelle zusammen. Die unter Columne „Verdünnung" angegebenen Zahlen v geben an, auf wieviel Liter der Lösung ein Grammmolekül des Salzes vorhanden war.

Elektrische Leitfähigkeit der Jodalkalimetalle.

Verdünnung	Jodlithium	Jodnatrium	Jodkalium	Jodrubidium
v = 32	97,4	105,7	128,5	130,6
v = 64	99,8	109,3	132,1	134,0
v = 128	103,7	112,3	135,4	137,0
v = 256	105,1	115,2	138,0	139,4
v = 512	106,9	117,9	139,6	140,7
v = 1024	107,4	119,1	140,7	144,3
Beobachter	Ostwald	Ostwald	Ostwald	Wagner

Prüfung des Jodrubidiums. — Aufser der spectroscopischen Untersuchung sind für Jodrubidium folgende Proben empfehlenswert, welche unter Berücksichtigung der für Jodkalium in der Pharmacopöe angegebenen Methoden aufgestellt sind.

1) Man löse 10 g Jodrubidium in destilliertem Wasser zu 25 ccm. Die Lösung mufs wasserhell und klar sein, stark salzig und kühlend, aber nicht unangenehm schmecken. Der Geschmack ist entschieden milder als derjenige einer gleich konzentrierten Jodkaliumlösung.

2) Die Lösung darf auf empfindliches Lackmuspapier nicht alkalisch reagieren.

3) Versetze $2\frac{1}{2}$ ccm der Jodrubidiumlösung mit 5 ccm einer (warm bereiteten und nach halbstündigem Stehen filtrierten) kalt gesättigten Alaunlösung. Beim Reiben mit einem Glasstab fällt in reichlicher Menge ein weifses Krystallpulver, welches nach dem Absaugen und Pressen zwischen Filtrirpapier beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei 105—106° zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmilzt (Identitätsreaktion).

4) Sättige $2^1/_2$ ccm in einem Reagierröhrchen mit Chlorgas: es mufs sich unter Erhitzung eine klare, goldgelbe Lösung (ein weifses Sediment deutet auf Anwesenheit von Jodkalium) bilden, die beim Abkühlen zu einer aus goldgelben, glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse gesteht. (Identitätsreaktion.)

5) $2^1/_2$ ccm der Lösung dürfen mit einem Tropfen Schwefelammonium keine Trübung oder bräunliche Färbung ergeben.

6) $2^1/_2$ ccm dürfen mit einigen Tropfen frisch filtrierter Rubidiumcarbonatlösung keinerlei Trübung ergeben.

7) Versetzt man 0,5 ccm der Lösung mit 2 ccm starkem Ammoniak und 22 ccm Silbernitratlösung (1 : 100), so darf das Filtrat nach Uebersättigung mit Salpetersäure, innerhalb 10 Minuten weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt (Chlor), noch dunkel gefärbt erscheinen (Jodsäure).

8) $2^1/_2$ ccm dürfen mit einem Tropfen Chlorbaryumlösung keine irgend erhebliche Trübung geben. Ein etwa auftretendes ganz geringes Opalisieren mufs auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure verschwinden.

Ein Präparat, welches diese acht Proben aushält, besitzt die für den pharmazeutischen Gebrauch erforderliche Reinheit.

Jodrubidiumquecksilberjodid. — Quecksilberjodid löst sich in einer konzentrierten, warmen Jodrubidiumlösung sehr leicht auf; beim Erkalten krystallisiert dann das Doppelsalz in schönen, glänzenden, schwefelgelben Prismen. Eisessig löst das Doppelsalz leicht, heifser Alkohol aufserordentlich leicht auf. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung erhält man sehr schöne Krystallisationen grofser schwefelgelber Prismen. Ein sehr überraschendes Verhalten zeigt das Salz beim Uebergiefsen mit Wasser: das hellgelbe Doppelsalz verwandelt sich sofort in leuchtend rotes Quecksilberjodid, indem das Jodrubidium in Lösung geht. Nur bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Jodrubidium ist das Doppelsalz in wässeriger Lösung beständig.

V. Jodrubidiumtetrachlorid $RbJCl_4$.

Jodrubidium vermag noch 4 Atome Chlor zu binden und bildet damit ein beständiges und wohl charakterisiertes Chlorid $RbJCl_4$, zu dessen Darstellung man zweckmäfsig folgendermafsen verfährt: 50 g Jodrubidium werden mit 125 ccm Wasser übergossen und in

die klare Lösung Chlorgas in möglichst feiner Verteilung eingeleitet. Man bedient sich zweckmäfsiger Weise eines Einleitungsrohres, welches unten in eine kleine, mit vielen feinen Oeffnungen versehene Kugel endigt. Die Lösung erwärmt sich dabei beträchtlich. Nur anfangs scheidet sich Jod aus; beim Umschütteln geht das Jod wieder vollständig in Lösung. Sobald wieder eine klare, nunmehr dunkelgoldgelbe Flüssigkeit entstanden ist, unterbricht man den Chlorstrom und kühlt durch Einstellen in Eiswasser ab, wobei sich prachtvolle dunkelgelbe Tafeln des Tetrachlorids in reichlicher Menge ausscheiden. Um die Ausbeute zu verbessern, setzt man dann noch 50 ccm konzentrierte Salzsäure zu, saugt nach kurzem Stehen bei 0^0 ab und trocknet zwischen Filtrierpapier oder im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali. Die direkte Ausbeute beträgt 53 g; aus der Mutterlauge krystallisierten nach Zugabe von noch 75 ccm Salzsäure weitere 8 g ebenfalls analysenreines, sehr schön krystallisiertes Tetrachlorid.

Die Rubidiumbestimmung gelingt in diesem Tetrachlorid sehr leicht durch Erhitzen im Porzellantiegel, wobei ganz reines, absolut jodfreies Chlorrubidium hinterbleibt. Für die Halogenbestimmung ist zu beachten, dafs die wässerige Lösung mit Silbersalpeter Jodsäure bildet, sodass nicht ohne Weiteres sämtliches Halogen gefällt wird. Nach meinen Erfahrungen vollzieht sich die Halogenbestimmung am glattesten, wenn man das in ein bedecktes Becherglas oder einen Erlenmayerkolben abgewogene Salz sofort mit überschüssiger wässeriger schwefliger Säure versetzt. Die so erhaltene farblose Lösung kann dann mit Salpetersäure und Silbernitrat gefällt werden.

I. 0,4412 g Jodrubidiumtetrachlorid hinterliefsen beim Erhitzen auf kleinen Flammen des Volhard'schen Gasofens 0,1515 RbCl; diese ergaben 0,1790 g AgCl.

II. 0,3550 g Jodrubidiumtetrachlorid, in wässeriger schwefliger Säure gelöst und nach Zugabe von Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt, gaben 0,8075 g Halogensilber (AgJ + 4 AgCl). 0,7999 g dieses Halogensilbergemisches verloren beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0898 g.

	Berechnet für $RbJCl_4$ = 353,22	Gefunden	
		I.	II
RbCl	34,13	34,34	—
Cl	10,02	10,03	—
JCl_4	75,90	—	75,61
J	35,83	—	35,47.

Das Jodrubidiumtetrachlorid bildet dunkel goldgelbe Tafeln, die im Geruch an Jodtrichlorid erinnern. In Wasser von 0° ist es ziemlich schwer, mit goldgelber Farbe, in Salzsäure sehr schwer löslich. Beim Erhitzen des trockenen Salzes im Reagierröhrchen bildet sich ein Sublimat von gelbem Jodtrichlorid, während schneeweifses Chlorrubidium hinterbleibt.

Die wässerige Lösung läfst beim Versetzen mit Ammoniak sofort einen schwarzen Niederschlag von Jodstickstoff fallen, der, so dargestellt, noch explosiver zu sein scheint als der aus Lösungen freien Jods gefällte. Das ammoniakalische Filtrat ist jodfrei; nur darf man den schwarzen Niederschlag nicht mit reinem Wasser waschen, da er sonst durch das Filter geht.

Gegenüber dem sehr zersetzlichen Jodkaliumtetrachlorid, welches von Filhol[55]) dargestellt worden ist, zeichnet sich das Jodrubidiumtetrachlorid durch Schwerlöslichkeit, aufserordentliche Krystallisationsfähigkeit und bemerkenswerthe Beständigkeit aus. Die lockere Kaliumverbindung, an der Luft in dünner Schicht ausgebreitet, geht binnen wenigen Stunden unter Abdampfen von Jodtrichlorid vollständig in Chlorkalium über, das als sehr leichtes weifses Pulver hinterbleibt; durch Wasser wird sie, wie schon Filhol fand, zersetzt. Ja schon beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäfs verändert sich das Jodkaliumtetrachlorid nach wenigen Tagen und wird feucht. Dagegen ist das Jodrubidiumtetrachlorid beliebig lange haltbar und zeigt selbst bei wochenlangem Stehen auf offenem Uhrglas nur eine unbedeutende Gewichtsabnahme und geringe, oberflächliche Verwitterung. Folgende Zahlen wurden mit einem Präparat erhalten, das zwei Wochen lang in einem nur zum kleinen Teil gefüllten, schlecht schliefsenden und häufig geöffneten Gefäfse aufbewahrt worden war.

0,3278 g gaben 0,7387 g Halogensilber ($AgJ + 4\,AgCl$).

	Berechnet für $RbJCl_4 = 353,22$	Gefunden
JCl_4	75,90	74,91.

Das Jodrubidiumtetrachlorid ist ein aufserordentlich energisches Oxydationsmittel; seine konzentrierte wässerige Lösung greift alle Me-

---

55) J. Pharm. 25, 433 und 506.

talle an und vermag selbst Gold und Platin aufzulösen. Eine ganz verdünnte Lösung 1 : 500 hat noch eine sehr kräftige weingelbe Farbe und einen adstringierenden aber nicht unangenehmen Geschmack; sie macht aus Jodkaliumlösung sofort Jod frei. Die aufserordentliche Reaktionsfähigkeit dieser Lösung legt die Vermutung nahe, dafs sie auch starke desinfizierende und antiseptische Wirkungen besitzen wird. Versuche sind darüber im Gange. Ein vorläufiger Versuch, den Herr Professor E. Salkowski gütigst anstellte, hat ergeben, dafs bereits eine Jodrubidiumtetrachloridlösung 1 : 1000 die Fäulnis von Fleisch verhindert, wenn man das feingehackte Fleisch mit der 10 fachen Menge der Lösung übergiefst und bei 40° stehen läfst.

Nächst dem Sublimat ist nach Langenbach das stärkste bis jetzt bekannte Desinficiens und Antisepticum das dem Jodrubidium tetrachloratum so nahe stehende Jodtrichlorid, dessen wässerige Lösung 1:1000 selbst sehr widerstandsfähige Sporen in kurzer Zeit tödtet. Aber trotz des ausserordentlichen Vorzugs der Ungiftigkeit, welcher es gestattet, Jodtrichloridlösungen auch innerlich zu verabreichen, trotz der Empfehlungen von Langenbuch und von Felser hat sich dieses Präparat in die Arzeneipraxis nicht einführen können. Der Grund ist wohl vornehmlich darin zu suchen, dafs die Haltbarkeit des sehr flüchtigen, zerfliefslichen und zersetzlichen Jodtrichlorids eine ganz ungenügende ist. In dieser Beziehung ist ihm aber das Rubidiumjodtetrachlorid ausserordentlich überlegen.

Einstweilen ist es aber noch schwer, sich über die Konstitution einer Jodrubidiumtetrachloridlösung eine sichere Anschauung zu bilden. Aufser unveränderten Molekülen $Rb\,J\,Cl_4$ werden darin auch noch die Teilmoleküle $Rb\,Cl$ und $J\,Cl_3$ vorhanden sein; vielleicht in nicht unbeträchtlicher Menge. Dann die Produkte der elektrolytischen Dissociation: das positive Jon Rb und das negative $J\,Cl_4$. Ferner die Produkte der hydrolytischen Dissociation: $Rb\,O\,H$ und $H\,J\,Cl_4$. Dazu kommen dann noch die Produkte der elektrolytischen und der hydrolytischen Spaltung der Teilmoleküle $Rb\,Cl$ und $J\,Cl_3$, sodafs man gewifs zugeben wird, dafs eine solche Lösung ein höchst kompliziertes Gebilde darstellt. Vorläufig sind Jodrubidiumtetrachloridlösungen nur optisch untersucht worden.

Prozentgehalt der Lösung	Brechungs-index	Dichte d	$\frac{n'-1}{d'}$
7,20	1.34 474	1,05 614	0,2424
11,04	1,35 167	1,08 820	0,2444

Daraus berechnet sich die Molekularrefraktion des Jodrubidiumtetrachlorids zu 85,98 für O = 15,96 oder zu 86,04 für O = 16,00.

Mein Leipziger Kollege Dr. Le Blanc knüpft an die gütige Mitteilung der von ihm bestimmten optischen Konstanten folgende Betrachtung:

„Da die Verbindung wohl wahrscheinlich gröſstenteils in die Jonen Rb^+ und $J\,Cl_4^-$ gespalten ist, so kann man folgenden Vergleich anstellen.

Die Molekularrefraktion von (Rb^+ J^-) ist 39,16, durch Addition von Cl_4 an das Jodion ist also eine Vergröſserung der Refraktion um 46,88 erfolgt, das macht für jedes Chloratom 11,72. Sonst kommt dem Chlor nach Gladstone in anorganischen Verbindungen (d. h. bei Elektrolyten) nur der Wert 10,7 zu. Das Chlor ist also in dieser Verbindung optisch sehr wirksam."

VI. Wirkung und pharmazeutische Verwendung von Rubidium jodatum.

Im Vorstehenden glaube ich dargethan zu haben, daſs dem Rubidium, trotz aller Familienähnlichkeit mit dem Kalium, doch in seinem chemischen Verhalten auch eine scharf ausgesprochene Individualität zukommt. Es kann daher nicht Wunder nehmen, wenn sich auch in den physiologischen Wirkungen des Rubidiums diese Individualität geltend macht, wie dies namentlich aus den ausführlichen Arbeiten von Brunton und Cash[56]) sowie von Harnack und Dietrich[57]) klar hervorgeht. Bezüglich der Einzelheiten muss auf diese eingehenden Untersuchungen verwiesen werden; indessen sei hier hervorgehoben, daſs dem Rubidium von allen Alkalien

---

[56]) Contributions to our knowledge of the connexion between Chemical Constitution, Physiological Action, and Antagonism, Philosophical Transactions 1884, 175, 197—244.

[57]) Ueber die Wirkungen des Rubidium- und Cäsiumchlorids auf den quergestreiften Muskel des Frosches. Archiv für Pathologie und Pharmacologie 1885, 19, 153—184.

die stärkste muskelerregende Wirkung zukommt (Br. u. C., a. a. O. Seite 226). Dann können die Rubidiumsalze auch lähmend auf die Muskeln einwirken, aber niemals so heftig, wie die Kaliumsalze (H. u. D., Seite 183). Die Thätigkeit der motorischen Nerven wird durch Kalium stark, durch Rubidium fast gar nicht gestört. Auch den Stoffwechsel scheinen die Salze des Rubidiums nach Versuchen, die in der hallischen Universitätspolyklinik für innere Medizin angestellt werden, in anderer Weise zu beeinflufsen, als die Kalisalze.

Alle Gelehrten, welche die Alkalimetalle hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkungen mit einander verglichen haben, stimmen darin überein, dafs die Rubidiumsalze selbst in grofsen Gaben auf den Organismus weit weniger schädlich einwirken als die gleiche Dosis der entsprechenden Kaliumsalze. Richet hat daran bereits im Jahre 1885 den Vorschlag geknüpft, die Kalisalze in der Heilkunde durch die Rubidiumsalze zu ersetzen[58])

Aus verschiedenen Gründen erschien es aussichtsvoll, speziell an Stelle des Jodkaliums das Jodrubidium zur pharmazeutischen Verwendung heranzuziehen. Denn da man mit Jodnatrium, (um von Jodlithium und Jodammonium ganz zu schweigen) auch nicht entfernt die Heilwirkungen hat erzielen können, welche dem Jodkalium unbestritten zukommen, musste gerade die Vereinigung des Jods mit dem relativ schweren Kaliumatom wesentlich für die therapeutische Wirkung sein. Sah sich doch O. Schmiedeberg im Jahre 1883, wo an die Verwendung eines noch schwereren Alkalijodids ja kein Gedanke war, veranlafst zu bekennen, dafs das Jodkalium hinsichtlich seiner Wirksamkeit weder durch ein anderes Jodid, noch durch ein anderes Kalisalz in ausreichender Weise ersetzt werden könne.[59])

Als ein wesentliches heilsames Moment bei der Jodkaliumwirkung bezeichnet Schmiedeberg die „Salzwirkung"[60]) und meint damit den ständigen doppelten Umsatz und Rückumsatz mit

---

[58]) „Ainsi le rubidium a les mêmes effets que le potassium, à cela près qu'il est moins toxique. Peut-être les medecins devraient-ils essayer si, au point de vue thérapeutique, ce métal ne pourrait pas parfois remplacer le potassium" (Compt. rend. 1885, 101, 669).

[59]) Grundrifs der Arzneimittellehre (Leipzig, F. C. W. Vogel 1883) Seite 155.

[60]) Daselbst Seite 150 und 155.

dem Chlornatrium des Blutes und der Gewebe. Die Geschwindigkeit, mit welcher diese Reaktionen

I. KJ + Na Cl = Na J + K Cl und Na J + K Cl = K J + Na Cl;
II. Rb J + Na Cl = Na J + Rb Cl und Na J + Rb Cl = Rb J + Na Cl

vor sich gehen, ist abhängig von der elektrolytischen Dissoziation der Salze, welche durch die elektrische Leitfähigkeit gemessen wird[61]). In dieser Hinsicht übertrifft das Jodrubidium alle bisher verwendeten Alkalijodide wie die auf Seite 29 mitgeteilten Zahlen beweisen.

Will man aber die Ueberlegenheit des Jodkaliums gegenüber dem Jodnatrium wesentlich dem höheren Molekulargewicht zuschreiben, so muss man ebenfalls zugeben, dafs das Jodrubidium vorzuziehen ist:

	Na J	K J	Rb J
Molekulargewicht	150	166	212

Die Resultate, welche von den Herren Professoren und Doktoren Schöler in Berlin, Neisser in Breslau, Braunschweig Bunge und v. Mering in Halle, Unna in Hamburg, Wolff in Strassburg bei ihren Patienten erzielt wurden, stehen mit den vorstehenden Ueberlegungen durchaus im Einklang. Ich will mich darauf beschränken zu zitiren, was Dr. L. Leistikow in den Monatsheften für praktische Dermatologie[62]) ausspricht:

„Vor allem anderen sei darauf hingewiesen, dafs in dem einen Falle, in welchem .... eine Herzklappenerkrankung bestand, die Herzthätigkeit nicht im geringsten beeinflusst wurde. Die Rubidiumsalze überhaupt sind keine Herzgifte wie die Kaliumsalze. Es empfiehlt sich desshalb, für die Folge in allen Fällen, in denen vom Jodkalium wegen Beeinflussung der Herzthätigkeit abzusehen ist, Jodrubidium anzuwenden."

In das Lehrbuch von Prof. Dr. Wolff, der selbst sehr günstige Erfolge mit Jodrubidium erzielte, ist, wenn auch mit dem durch die Kürze der Prüfungszeit des neuen Medikaments gebotenen Vorbehalt, bereits die Angabe übergangen, dafs Jodrubidium eine noch bessere Wirkung als Jodkalium besitzt.[63])

---

[61]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, I. Aufl. Bd. II, 608.
[62]) 1893, Bd. XVII.
[63]) A. Wolff, Lehrbuch der Haut- und Geschlechtskrankheiten, (Stuttgart, Ferd. Enke, 1893) Seite 617 und 618.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.

I. Eine falsche Sarsaparilla aus Jamaica.

Von C. Hartwich.

(Eingegangen 18. 12. 93.)

Die Verfälschungen und Substitutionen der Sarsaparilla sind wenn man die ältere pharmakognostische und botanisch-pharmazeutische Litteratur berücksichtigt, ziemlich zahlreiche; offenbar war die Versuchung, diese ziemlich theure Droge zu verfälschen, früher, wo ihre Verwendung eine sehr ausgedehnte war, sehr viel gröfser, als gegenwärtig, wo ihr Verbrauch mit dem Glauben an ihre aufsergewöhnlichen Heilkräfte bedeutend zurückgegangen ist. Neuere Handbücher der Pharmakognosie u. s. w. erwähnen meist Verfälschungen und Substitutionen dieser Droge nicht mehr.

Von den Verfälschungen im engeren Sinne würden die folgenden Vorkommnisse zu trennen sein: Die indische oder orientalische Sarsaparilla (Radix Nanary) von *Hemidesmus indic.* (Asclepiadaceae), die italienische Sarsaparilla von *Smilax aspera, Sarsaparilla Untamool,* angeblich aus Ostindien, von *Tilophora asthmatica W. et Arn.* (Asclep.)[1]), eine nicht näher bestimmte Saraparilla von Manila, die Meyen an Nees von Esenbeck sandte[2]), zwei Sorten texanischer Sarsapariila, von denen die eine, die 1861 auftauchte, sich als von *Menispermum canadense* abstammend, erwies[3]) und eine schon früher (1844) bekannt gewordene, zu einer Rhus-Art gehören soll. Vielleicht ist hierher auch die sogenannte Deutsche Sarsaparilla von *Carex arenaria* zu rechnen.

Eine zweite Abteilung umfafst Wurzeln und Stengel amerikanischer Pflanzen aus den Heimatgebieten der verschiedenen Sarsaparillasorten. Verschiedene derselben werden wie die Droge benutzt und mögen bona fide, andere aus Unachtsamkeit, andere vielleicht auch in betrügerischer Absicht gesammelt und abgeliefert werden. Ich nenne die folgenden: *Herreria stellata R. et P., Herreria Sarsaparilla Mart.,* (Liliaceae) *Alstroemeria Salsilla,* (was für eine Art der

[1]) Henkel, Pharmakognosie 1867, pag. 67.
[2]) Nees v. Esenbeck u. Dierbach. Pharmazeut. Botanik 1839. I. 186.
[3]) Henkel l. c.

zu den Amaryllideae gehörigen Gattung hier gemeint ist, habe ich nicht feststellen können, da als Alstroemeria Salsilla 4 Arten von verschiedenen Autoren beschrieben werden.) *Lapageria rosea R. et P.* (Liliaceae) (Peru); *Luzuriaga radicans R. et. P.* (Smilaceae) (Peru); diese Arten werden ähnlich wie die echte Droge benutzt. Zu den anderen gehören *Agave cubensis Jacq., Agave americana, Jacaranda procera,* Spruce (Bignoniaceae) die Wurzel eines *Arum,* die aus Guyana gekommen ist[4]).

Als Verfälschungen, die unzweifelhaft in betrügerischer Absicht orgenomm en sind, wären zu nennen: Wurzeln von *Asparagus off., Ononis spinosa,* Besenreiser.

Aber, wie schon eingangs angedeutet, alle diese Verfälschungen u. s. w. sind vor verhältnismäfsig langer Zeit, vor 30 Jahren und länger vorgekommen.

Da ist es nun doppelt interessant, dafs ganz neuerdings wieder eine solche Substitution auftaucht, von der mir aus Hamburg unter dem Namen: „Falsche Sarsaparilla aus Jamaica“ ein Muster zugegangen ist.

Dasselbe besteht aus bis 50 cm langen, cylindrischen oder fast cylindrischen Stücken, die 4 mm bis 2 cm dick sind. Die Farbe ist bei den dünnen Stücken ein mehr oder weniger lebhaftes Braun, bei den dickeren mehr grau. Die letzteren sind ziemlich reichlich mit spitzigen Höckerchen besetzt. Die Rinde springt bei allen Stücken leicht ab. Der Geschmack ist bitterlich herbe. Man mufs zugeben, dafs die dünneren Stücke manchen Sarsaparillsorten ziemlich ähnlich sehen und sehr wohl in den Bündeln der Aufmerksamkeit entgehen können. Die Betrachtung des Querschnittes eines dünnen Stückes läfst aber schon mit der Loupe sehr erhebliche Unterschiede erkennen. Derselbe ist in der Regel nicht ganz rund, sondern etwas oval, die Rinde dünner wie bei Sarsaparilla. Der runde Holzkörper ist bis auf ein sehr kleines Centrum ziemlich gleichmäfsig von Gefäfsporen durchsetzt, wogegen die Sarsaparilla immer ein sogen. „Mark“ erkennen läfst. In der Rinde fallen reichlich undurchsichtige weifse Punkte auf. (Fig. 1).

Ich bespreche zunächst den Bau eines solchen dünnen Stückes. Die Rinde besteht innerhalb der Epidermis aus Parenchymzellen, die

[4]) Martius, Pharmakognosie 1832.

etwas tangential gestreckt sind. Eine sehr grofse Anzahl derselben ist mit braunem Inhalt erfüllt, der auf Gerbstoff intensiv reagiert. Gegen den Holzkörper zu führen viele Zellen Bündel von Oxalatraphiden, die mit einem Schleimmantel umhüllt sind oder ansehnliche Oxalatdrusen.

Am meisten erregen das Interesse die weifsen Punkte, die wir schon mit der Loupe sahen. Wir finden, dafs es rundliche Komplexe stark verdickter Fasern sind, die eine ziemlich ansehnliche Höhlung umschliefsen, so dafs wir zunächst geneigt sind, sie für eigentümliche Luftgänge zu halten. Beim Untersuchen der jüngsten Stadien, die wir in unserm Muster auffinden, sehen wir aber in den meisten Gängen einen bräunlichen Inhalt, der aus Harz besteht, es sind also Sekretbehälter. Von dem Secernierungsepithel sind meist nur noch einzelne Fetzen erhalten oder es sieht aus, als ob der Kanal innen mit einer Membran ausgekleidet wäre. Nur in jungen Stücken lassen sich nach dem Behandeln mit Natronlauge noch ganze Zellen des Epithels finden. Da dasselbe fast vollständig verschwindet, so sind wir berechtigt, diese Gänge als schizolysigene anzusprechen, die aber auf einem verhältnismäfsig niedrigen Punkte der Entwicklung verharren, da ihrer weiteren Ausdehnung durch den Mantel von Fasern ein enges Ziel gesteckt ist. Die Fasern sind ziemlich mäfsig verdickt und verholzt, jedenfalls ist die mit Phloroglucin und Salzsäure erhaltene Rotfärbung eine weniger intensive, wie in den Elementen des Holzes. Die Zellen zeigen reichlich schiefe, spaltenförmige Tüpfel, ihre Enden sind recht verschiedenartig ausgebildet, bald zugespitzt, bald gerade abgestutzt. Ich habe diese Gänge in Längsschnitten auf ziemliche Entfernungen hier verfolgen können und nie eine Scheidewand gefunden.

Soviel über die Rinde dünnerer Stücke; das Zentrum wird vom Holzkörper eingenommen. Seine Elemente sind, abgesehen von den Siebbündeln, verholzt. Die Gefäfsbündel sind radiale, doch ist die Abwechslung der Xylem- und Phloëmteile nur nahe der Peripherie deutlich, weiter nach innen sind scheinbar grofse Gefäfsporen und kleinere Phloëmteile bunt durcheinander gemengt. Das Zentrum wird von einer nicht grofsen Gruppe ebenfalls verholzter Zellen eingenommen. Im ganzen Holzkörper finden sich reichlich Sekretschläuche, die im Querschnitt sich in den Dimensionen wenig von

den Holzzellen unterscheiden. Ihr Inhalt ist braun. Fast stets ist einer vor mehrere den Phloëmteilen angelagert, andere weiter nach innen gelegene finden sich ohne ersichtliche Beziehung zum Phloëm oder zu den Gefäfsen.

Zwischen Rinde und Gefäfscylinder haben wir endlich eine Endodermis zu suchen, aber beim Durchmustern einer ganzen Anzahl von Schnitten, die wir mit Phloroglucin und Salzsäure gefärbt haben, vermögen wir nichts von einer solchen zu entdecken, die rotgefärbten Elemente des Holzes setzen sich gegen die Rinde recht unregelmäfsig ab. Wenn wir dagegen Querschnitte anfertigen an einer Stelle, wo eine Nebenwurzel entspringt und wo also die Elemente des Holzes auf eine gröfsere Strecke aus ihrer axialen Richtung verschoben sind, so bemerken wir meist, dafs die anscheinend äufserste Lage der Holzzellen streckenweise ihre axiale Stellung beibehalten hat und nun recht deutlich auffällt. Es gelingt nun auch, an anderen Stellen zu erkennen, dafs die scheinbar äufserste Zelllage des Holzes sich durch etwas schwächer verdickte Wände und stärker hervortretende tangentiale Dehnung auszeichnet. Aber, wie gesagt, die Endodermis erleidet viele Unterbrechungen durch unverdickte Zellen oder richtiger, es sind in der Endodermis verhältnismäfsig mehr unverdickte Zellen, als verdickte enthalten. Behandeln wir einen Schnitt nicht zu lange mit konzentr. Schwefelsäure, so sehen wir, dafs die verdickten Zellen der Endodermis sich ausschliefslich zu 1—2—4 vor den Siebbündeln befinden und dafs vor den Gefäfsteilen sich ausschliefslich unverdickte Zellen befinden. Das Verhalten ist also ein völlig normales, da ganz allgemein beobachtet werden kann, dafs die unverdickten Zellen der Endodermis, die sogen. Durchlafszellen, vor den Gefäfsplatten liegen und da die breiten Gefäfsplatten im vorliegenden Fall im Umkreis einen sehr viel gröfseren Raum einnehmen, wie die schmalen Siebteile, so ist es erklärlich, wenn die Endodermis leicht übersehen wird. Es ist darauf noch einmal zurückzukommen.

Es ist zunächst noch einiges über die dicken Stücke der Droge zu bemerken. Sie haben ein weiteres, sehr charakteristisches Merkmal, insofern sie ausgiebige Korkbildung zeigen, und zwar ist der Kork in ganz ausgezeichneter Weise geschichtet. Es besteht aus abwechselnden Lagen dünner brauner, stark zusammengeprefster

Zellen und weniger zahlreichen Lagen stark verdickter Steinzellen. Die äufsersten, also ältesten Lagen der letzteren sind schwächer verdickt und haben deutlichen Inhalt.

Bei diesen dicken Stücken sind die dünnwandigen Elemente zwischen Kork und Holzkörper sehr stark verwittert, so dafs der Holzkörper sich in dem Korkzylinder hin- und herschieben, wohl auch vollständig herausziehen läfst. Es sieht aus, als ob von der Rinde nur strahlenförmige, vom Kork zum Holzkörper sich erstreckende Parthien stehen geblieben wären. Spaltet man ein solches Stück auf, so sieht man, dafs es sich um spitzige Körper handelt, die vom Kork zum Holz gehen, aber mit dem Holze keine Verbindung zeigen. Fertigt man Längsschnitte durch solche Körper, so sieht man im Innern eine Höhlung, die von verwittertem Gewebe umgeben wird, welches von einer sehr ausgeprägten Sklerenchymschicht eingeschlossen ist, auf welches nach aufsen wieder zusammengefallenes braunes Gewebe folgt. (Fig. 5.)

Verschiedene dicke Stücken der Droge zeigen sehr zahlreiche kleine Löcher und man kann sich überzeugen, dafs diese Löcher in Verbindung stehen mit den Höhlungen der spitzen Körper. Zuweilen sah ich im Innern der Höhlungen noch Reste, die sich als von Insekten herstammend (Bruchstücke von Füfsen, Fühlern) erwiesen. Es kann hiernach kein Zweifel sein, dafs diese auffallenden Gebilde Gallen sind. Man könnte sie ihrer Erscheinung nach etwa vergleichen mit den von *Dryophanta macroptera Hart.* auf der Zerreiche erzeugten Gallen, die freilich nach M a y r (Die mitteleuropäischen Eichengallen in Wort und Bild 1870 I. pag. 10) dünnwandig sind, also vielleicht keine sklerotische Innengalle enthalten. Jedenfalls bringen auch die Gallen, wenn sie sich in gröfserer Menge finden, eine erhebliche Anschwellung des betreffenden Pflanzenteiles zu Stande. Dies ist nämlich, wie ich ausdrücklich hervorheben möchte, auch bei der Droge der Fall, wo alle dickeren Stücke reichlich Gallenbildung zeigen. Die äufsere Erscheinung solcher Stücke erinnert auch ziemlich an die von *Cecidomyia saliciperda* Duf. befallenen Weidenzweige.

Endlich wäre noch die Frage nach der Abstammung der Droge zu erörtern und einige der geschilderten Eigentümlichkeiten im Bau derselben ermöglichen eine ziemlich genaue Bestimmung. Dafs wir

es mit der Wurzel einer monocotylen Pflanze zu thun haben, leuchtet ohne Weiteres ein und zwar führen uns die im Holz auftretenden Sekretzellen mit ihrer wenigstens zum Teil charakteristischen Stellung darauf, sie in der Familie der Araceae zu suchen. In dieser Familie sind nun für die Gattung Philodendron die mit einer Faserscheide umgebenen Sekretbehälter der Rinde sehr charakteristisch. Von Engler[1]) wurden sie ursprünglich nur für Philodendron bipinnatifidum und Selloum angegeben, aber nach Lierau[2]) scheinen sie in den Wurzeln aller Arten der Gattung vorzukommen. In der genannten Schrift führt Engler als in Jamaica vorkommende Arten: *Ph. lingulatum Schott u. Ph. lacerum Schott* an; es wären daher zunächst die beiden Arten ins Auge zu fassen als Stammpflanze unserer Droge, wobei aber auch daran zu denken ist, dafs sie auch von einer der weiter im tropischen Amerika verbreiteten Arten, wie *Ph. giganteum Schott, Ph. augustinum C. Koch, Ph. robustum Schott* abstammen könnte. Endlich ist aber auch an die Thatsache zu erinnern, dafs die meiste Jamaica-Sarsaparilla nicht auf dieser Insel wächst, sondern aus ihrer Heimat Costa Rica nur über Jamaica in den Handel gelangt[3]). Es werden, um auch das anzuführen, als in Costa Rica heimische Arten von Engler (l. c.) die folgenden genannt: *Ph. ligulatum Schott, Ph. Schottianum Wendl., Ph. gracile Schott, Ph. Hoffmanni Schott, Ph. tripartitum Schott.* Wie man sieht, ist die Bestimmung der Art noch nicht möglich.

Nach Engler[4]) finden sich bei den mit Philodendron nahe verwandten Gattungen: *Homalomena, Schismatoglottis, Chamaecladon* an Stelle der Harzgänge mit Faserscheiden elliptische Hohlräume, die ebenfalls schizogen entstehen. Ich möchte mit Bezug darauf noch einmal darauf hinweisen, dafs die oben beschriebenen Gänge in der falschen Sarsaparilla in älteren Stücken ebenfalls keine Spur von Sekret und Epithel mehr zeigen und durchaus den Eindruck von leeren, luftführenden Gängen machen und dafs Sekret und Reste des Epithels nur in den jüngsten Stadien zu finden sind. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dafs es sich auch bei den anderen genannten Gattungen ähnlich verhält.

[1]) De Candolle, Prodromus Vol. II. pag. 12.
[2]) Engler, Botanische Jahrbücher IX pag. 26.
[3]) Flückiger, Pharmakognosie 3. Auflage.
[4]) Engler u. Prantl. Pflanzenfamilien II. 3. pag. 106.

Ueber die Bestandteile der Droge und ihre Wirksamkeit ist z. Z. meines Wissens nichts bekannt und es würde eine dahingehende Untersuchung auch wenig aussichtsreich sein, da wie schon Anfangs gesagt, das Vertrauen in die Heilkraft der Sarsaparilla neuerdings immer mehr schwindet und es ist nicht anzunehmen, dafs dasselbe einer solchen Substitution sich neu zuwenden würde. Es ist bekannt, dafs viele Araceen aufserordentlich scharfe Stoffe enthalten, die sich aber sehr leicht zersetzen schon beim Trocknen. Jedenfalls ist von einem solchen Stoff in unserer Droge nichts vorhanden, da der Geschmack ein einfach adstringierender ist.

Nachschrift. Anscheinend so gut wie gleichzeitig mit der soeben beschriebenen falschen Sarsaparilla ist eine zweite in New-York aufgetaucht, die Greenish von einem Farn: *Pteris* vielleicht auch *Acrostichum* ableitet. (Pharm. Journ. and Trans. 1893. Nr. 1220 pag. 383.)

Figurenerklärung.

Tafel 1.

1. Querschnitt 10 × vergr.
2. Querschnitt durch einen Sekretgang mit Faserscheide und Gerbstoffzellen.
3. Querschnitt durch das Holz. a. Siebbündel. b. Gefäfs. c. Sekretzelle. d. Zellen der Endodermis.
4. Geschichteter Kork.
5. Querschnitt durch eine Galle der Rinde. a. Kork. b. aus Sklerenchym bestehende Innengalle.

II. Tragantähnliches Gummi aus Ostafrika

Von C. Hartwich.

Ebenfalls von Herrn E. H. Worlée & Cie. in Hamburg erhielt ich ein Muster eines aus einer Mission Ostafrikas stammenden Gummis, über dessen Untersuchung einiges mitgeteilt sei: Das Gummi zeigt bei oberflächlicher Betrachtung Aehnlichkeit mit Tragant. Zahlreiche Stücke sind bis 5 cm lang und schmal bandförmig. Die Tendenz, sich schneckenförmig einzurollen, die dem Tragant ein so charakteristisches Gepräge verleiht, fehlt, ebenso

die Längsstreifung. Diese bandförmigen Stücke sind in der Minderheit vorhanden, mindestens ebenso zahlreiche Stücke sind rund fadenförmig und zuweilen von Dünne eines Zwirnfadens. Neben diesen faden- und bandförmigen besteht die Hauptmasse der Droge aus traubenförmigen Stücken und rundlichen Knollen, die in der Form dem arabischen Gummi ähnlicher sehen wie dem Tragant. Die Farbe ist fast durchgängig ein schmutziges Weifs, dünne Stücke sind fast rein weifs, die gröfsten Knollen, die ein Gewicht von 4,23 g haben, sind leicht gelblich. Das stumpfe, etwa knochenartige Ansehen geringerer Tragantsorten fehlt völlig. Wie man sieht, beschränkt sich die Aehnlichkeit mit Tragant auf wenige äufsere Merkmale.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigt die Ansicht von der geringen Aehnlichkeit beider Körper. Der Querschnitt läfst von der für Traganth so charakteristischen zelligen Struktur keine Spur erkennen, ebenso ist es nicht möglich, Stärke nachzuweisen.

Mit Wasser übergossen, quillt die Droge aufserordentlich stark auf und liefert einen fast farblosen, etwas körnigen Schleim (0,33 g geben mit 73,00 g kaltem Wasser eine fast steife Gallerte, der im gleichen Verhältnis aus Tragant hergestellte Schleim ist weit flüssiger), doch ist in kaltem Wasser nur eine Spur löslich (Arabin?), bei anhaltendem Erhitzen im Dampfbade tritt ebenfalls eine wirkliche Lösung nur zum geringsten Teil ein, doch kann man dann den Schleim in viel Wasser in eine grofse Menge einzelner hyaliner Körner verteilen. Stundenlanges Kochen mit Wasser löst dann endlich fast alles auf. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer, giebt mit Bleiessig eine Fällung, nicht mit Bleiacetat. Alkohol fällt den Schleim wieder aus, ebenso in die Lösung eingetragenes trockenes Ammoniumsulfat. Dieselbe wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene rechts. Mit Salpetersäure liefert das Gummi Schleimsäure und Oxalsäure, mit Schwefelsäure Furfurol. Mit Kalilauge erwärmt, färbt es sich gelblich.

Es besteht danach gröfstenteils aus Bassorin und es unterliegt keinem Zweifel, dafs es für viele Zwecke der Pharmazie und Technik sehr wohl verwendbar ist. Eine Schwierigkeit würde für manche Verwendungen darin liegen, dafs es verhältnismäfsig schwer sich löst. —

Ganz interessant ist die Entstehung des Schleimes, die sich an einigen kleinen, aus dem Muster heraus gelesenen Rindenstückchen gut verfolgen läfst. (Fig. 1.) Auffallend ist es, dafs diese Fragmente sämmtlich verhältnismäfsig weit nach aufsen gelegenen Teilen der Rinde angehören. Sie zeigen Bedeckung mit Kork, dessen Zellen recht flach, stellenweise an der Innenwand stark verdickt und dann hier verholzt sind. Daran schliefst sich parenchymatisches Gewebe und in demselben zuweilen in tieferen Partien einzelne Steinzellen, die stark verdickt sind. Gewebe des Bastes habe ich nie aufgefunden. Meist sieht man an der Innenseite der Rindenstückchen Gummireste, so dafs sie offenbar beim Herausquellen des Gummi abgesprengt sind.

Einige Stückchen zeigen an verschiedenen Stellen die Entstehung des Gummis. Die ersten Stadien sieht man an den Berührungsstellen mehrerer Zellen, die Mittellamelle ist hier mächtig aufgequollen. (Fig. 2.) Die Bildung erstreckt sich von diesen Stellen aus dann weiter in den Membranen (Fig. 3, b) und man erhält den Eindruck, als hätte man Zellen mit sehr dicken Membranen vor sich. Die inneren Teile der Zellhäute nehmen an der Verschleimung zunächst noch nicht Teil, sondern umgeben den Inhalt der Zelle als scharfe Linien. (Fig. 1 a.) Die verschleimenden Teile werden immer mächtiger, so dafs sie gröfser sind als die ursprünglichen Zellen. Es werden von der Verschleimung ganz unregelmäfsig gestaltete, aber nie sehr umfangreiche Partien des Gewebes ergriffen. Stets aber liegen zahlreiche solcher Stellen tangential nahe zusammen, stofsen schliefslich an einander und verschmelzen. Es verschleimen denn auch die inneren Membranen und der Zellinhalt, doch bleiben die Umrisse der einzelnen Zellen noch lange deutlich. (Fig. 3 a.) Sehr zahlreiche Zellen des Parenchyms enthalten Oxalatdrusen und auch diese verschwinden schliefslich. Bis dahin kann man sie hier und da in dem aufgequollenen Massen noch liegen sehn. Es ist das deshalb bemerkenswert, da v. Höhnel,[1]) der die ganz ähnliche Entstehung des Schleimes bei Terminalia Bellerica beobachtete, Oxalatdrusen, die auch in seinem Falle sich reichlich im Gewebe fanden, im Schleim nie nachweisen konnte.

---

[1]) Botan. Zeitung 1882 p. 179.

Die nahe Beziehung des Schleimes zur Oxalsäure ergiebt sich aus der bereits angeführten Reaktion mit Salpetersäure, die ziemlich erhebliche Mengen liefert. Kalk ist im Schleim mit Ammonoxalat direkt nachweisbar, wie ja auch sonst (Gummi arabicum) das der Fall ist. Ein Auflösen von Oxalat in Schleim wird z. B. auch bei den Orchideen-Knollen beobachtet, wo bekanntlich die feinen Oxalatnadeln, die in den Schleimzellen liegen, im Frühling gelöst werden.[12]) Ebenso konnte von Hähnel ein Verschleimen der ganzen Zellen nicht beobachten, sondern die Schleimbildung blieb auf die Mittellamelle beschränkt.

Man kann die ganzen Vorgänge in meinem Fall besonders gut beobachten, da die aufgequollenen Massen sich mit Phloroglucin und Salzsäure schön rot färben. Der Schleim selbst färbt sich in der Kälte nicht, nimmt aber beim Kochen eine rötlich-gelbliche Farbe an, die beim Stehen nach einiger Zeit in braungelb übergeht. Die Reaktion, die Tragant beim Kochen giebt, ist viel energischer, die Farbe ist beim Kochen schön rot, später braunrot. Mit Pyrogallol in alkoholischer Lösung färbt sich sowohl das in Frage stehende Gummi wie Tragant beim Kochen schwach rötlich. Der Schleim mit Pyrogallol stehen gelassen, zeigt nach mehreren Monaten eine gelbe Farbe, Tragant schwärzt sich.[13]) Ferner zeigt das Verhalten gegen Phenol und α-Naphtol deutliche Unterschiede von Tragant. Letzteres färbt sich mit beiden Stoffen in alkoholischer Lösung und mit Salzsäure beim Kochen rötlich, wogegen unser Gummi farblos bleibt.

Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, daſs die Phenole überhaupt sehr brauchbare Reagentien zur Unterscheidung der verschiedenen Pflanzenschleime, Gummata etc. liefern. Eine z. Z. fast völlig abgeschlossene diesbezügliche Untersuchung wird in kürzester Zeit veröffentlicht werden.

Zum Schluſs ist die Frage nach der Abstammung des Gummi zu erörtern. Auf wesentliche Unterschiede vom Tragant ist schon verschiedentlich hingewiesen. Dazu kommt als weiterer Unterschied der Ort und die Art und Weise der Entstehung. Bekanntlich geht die Bildung des Tragant vom Mark und den Markstrahlen aus

[12]) Arch. d. Ph. 1890 p. 563.
[13]) Flückiger, Pharmakognosie, 3. Aufl. p. 22.

und die Vergummung ergreift zuerst die Verdickungsschichten der Membranen[1], wogegen unser Gummi in verhältnifsmäfsig peripheren Partien der Rinde und zunächst in der Mittellamelle entsteht. Diese letztere Art der Entstehung stellt es dem Acacien-Gummi und dem von v. Höhnel untersuchten Gummi der Terminalien viel näher, doch liegt ein wesentlicher Unterschied noch darin, dafs es dort vorwiegend der Bast ist, der das Gummi liefert. Ferner geht nach Frank die Bildung des Kirschgummis, wenn sie in der Rinde oder im abnormen Holzparenchym geschieht, ebenfalls von der Mittellamelle aus. Dagegen nicht im Bast, sondern im Parenchym der Mittelrinde entsteht ein Gummi, das Moeller[2]) beschreibt. Es fand sich, anscheinend mit echtem Acaciengummi zusammen in einer Gummisorte, die 1873 als *„Gomme de Gorakis. Senegal“* auftauchte.

Anscheinend genau übereinstimmend mit unserem Gummi ist ein von Guibourt[3]) als „gomme Kutera“ beschriebenes, das von Sterculia-Arten abstammen soll. Derartiges, von Sterculien stammendes Gummi ist auch sonst wiederholt vorgekommen: Flückiger[4]) untersuchte ein solches aus Sierra Leone von Sterculia Tragacantha stammendes Gummi. Es scheint mit dem in Rede stehenden nicht identisch zu sein, da Flückiger die charakteristischen band- und fadenförmigen Stücke nicht erwähnt. (Mir liegt nur das Referat im Jahresbericht vor). Tragantähnliches Gummi von Sterculia-Arten beschreibt 1889 auch Maiden[5]). Mit den von ihm genannten (übrigens asiatischen und australischen) Sorten stimmt unsere Droge anscheinend ziemlich überein, doch sind auch nicht unerhebliche Unterschiede vorhanden, so soll das dort beschriebene Gummi, mit Kal. caustic. erwärmt, sich nicht trüben, während die ostafrikanische Droge gelb damit wird, wie echter Tragant. Die von Maiden untersuchten Sorten zeigten einen sehr auffallenden Geruch nach Essigsäure, was auch Guibourt bei seinem Kuteragummi beobachtete. Nach Mitteilung von Dymock und Holmes[6]) kommt dieser Ge-

---

[1]) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie.
[2]) Sitzungsber. der Akad. d. Wissensch. Wien 1875. Band LXXII Abth. I pag. 227.
[3]) Histoire de Drogues III. p. 453.
[4]) Arch. d. Pharm. 1869. Band CXC p. 81. Pharm. Jahresber. 1869
[5]) Pharm. Journ., and Trans. 1889, 20 u. 381, Pharm. Zeitung 1889. pag. 727.

ruch dem echten Sterculia-Gummi nicht zu, sondern sie vermuten, dafs irgend ein anderes, dem echten beigemengtes Gummi, etwa von Cochlospermum Gossypium, den Geruch besitzen. Freilich geben sie auch die Möglichkeit zu, dafs der Geruch sich vielleicht bei längerer Aufbewahrung auch in echtem Sterculia-Gummi zeigt. Später[7]) hebt dann Maiden hervor, dafs er den Geruch auch bei australischem Gummi, wo er ihn anfänglich vermifste, später beobachtete. Flückiger erwähnt in seiner oben genannten Arbeit nichts von einem Geruch. Ich konnte an meinem Gummi, als ich es erhielt, nicht die Spuren eines sauren Geruches wahrnehmen. Gegenwärtig, wo ich es mindestens 4 Monate besitze, ist der Geruch im ersten Moment, wenn man das Gefäfs öffnet, ganz schwach säuerlich. Ein in den Kork geklemmter Streifen Lackmuspapier rötet sich über Nacht deutlich. Bezüglich der oben angeführten Ansicht von Dymock und Holmes, dafs der Geruch einem untergemengten fremden Gummi zukomme, will ich noch erwähnen, dafs meine Probe einen durchaus gleichförmigen Eindruck macht.

Endlich noch Eins: Flückiger konnte bei seinem Sterculia-Traganta keine zellige Struktur nachweisen, ich, wie ich oben anführte, ebenfalls nicht, wogegen nach Wigand das Kuteragummi Reste von Zellen erkennen läfst. Valenta[1]) führt ferner die Analyse eines Kuteragummis an, das gelb bis dunkelbraun war, Stärke enthielt und 27,50—30,00 Proz. wasserlösliches Arabin ähnliches Gummi. Offenbar kommen also als Kuteragummi verschiedene und anscheinend recht verschiedene Stoffe in den Handel! (Kutera, Katera, Chitira sind arabische Bezeichnungen für den Traganth und also wahrscheinlich auch für andere, ihm äufserlich mehr oder weniger ähnliche Produkte. Vgl. z. B. Heyd, Levantehandel im Mittelalter. 1879. II. pag.: 653, Anm. 6.)

Schliefslich wäre noch zu untersuchen, ob die oben auseinandergesetzte Entstehung des Gummi in der Rinde mit den bisherigen Beobachtungen über das Vorkommen von Schleim bei den Sterculiaceen im Einklang steht, und aufserdem sind für die Bestimmung die allerdings unbedeutenden Anhaltspunkte zu benutzen, die der Bau der Rindenstückchen selbst bietet. Was den letzteren Punkt

[7]) l. c. p. 868.
[1]) Valenta, die Klebe- und Verdickungsmittel 1884, p. 71.

zunächst anbetrifft, so ist nur so viel zu sagen, dafs einseitig sklerosierte Korkzellen, Sklerose des Parenchyms und reichliche Oxalatdrusen bei den Sterculiaceen vorkommen, jedenfalls zeigt der Bau der Rindenstückchen kein Merkmal, welches der Ableitung von den Sterculiaceen widerspricht[2]).

Der Schleim findet sich nach Schumann (Engler-Prantl l. c.) „allgemein in schizogenen Schläuchen, die zuweilen in solcher Menge vorkommen und so reich an Inhalt sind, dafs der letztere wie arabisches Gummi freiwillig und nach Verletzung zu Tage tritt." Genauere Untersuchung über die Schleimbildung der Sterculiaceen besitzen wir von van Tieghem[3]). Nach ihm findet sich der Schleim in langen Sekretkanälen; in den meisten Fällen sind die Zellen, die die Kanäle umgeben, von dem übrigen Parenchym nicht verschieden, sie können Amylum und Oxalat enthalten. Das würde älteren Zuständen genau entsprechen, wie ich sie gesehen. In einigen Fällen aber beobachtete van Tieghem, dafs der Kanal in seiner Jugend von einem Kranz kleiner Zellen umgeben ist (also wohl von einem Secernierungsepithel), später können die Zellen des Epithels dem Wachstum des Kanals nicht folgen und man findet sie dann an seiner Peripherie einzeln oder zu wenigen und später verschwinden auch diese und der Kanal ist dann von normalem Parenchym eingeschlossen. Ich habe nun ein solches Epithel nie beobachtet und die Entstehung unseres Gummi würde also auf den ersten, häufigeren, der von van Tieghem angeführten Fälle passen. Ich will aber nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dafs das häufige Vorkommen noch nicht resorbierter Zellen im Schleimgang an die von van Tieghem beobachteten isolierten Zellen des Epithels in älteren Gängen unwillkürlich erinnert. Dafs übrigens bei den Sterculiaceen in der That Sekretgänge mit kleinzelligem Epithel vorkommen, erhellt aus der von Schumann (l. c.) mitgeteilten Abbildung eines Gangs von *Dombeya mollis Hook.* f., auf welche Gattung (und auf Sterculia) sich auch die von van Tieghem beobachtete Entstehung bezieht.

---

[2]) Moeller, Anatomie der Baumrinden p. 240. Engler-Prantl, Pflanzenfamilien III. Th. 6 Abth. p. 69.

[3]) Bulletin de la soc. bot. de France 1885. Tome XXXII p. 11.

Jedenfalls werden wir unser Gummi mit Wahrscheinlichkeit einer Sterculiacee zuschreiben.

Figuren-Erklärung.

1. Querschnitt durch ein Rindenstück bei schwacher Vergrösserung; bei a sieht man die noch nicht verschleimten Zellen in den Schleimlücken liegen. (Der Kork ist nur schematisch angedeutet).

2. Jüngstes Stadium der Schleimentstehung, das zur Beobachtung kam. a. Oxalatdrusen.

3. Aelteres Stadium. Die Umrisse der Zellen sind noch deutlich. Bei a. der Rest einer noch nicht völlig verschleimten Zelle. Bei b. setzt sich die Schleimbildung deutlich in die Membran fort.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Ueber Flores Koso.

Von Dr. Max Leichsenring aus Dresden.

(Eingegangen den 20. XII. 1893.)

Als wirksamer Bestandteil der Kosoblüten wird gegenwärtig allgemein das Kosin betrachtet, ein krystallinischer Körper, welcher anfangs der siebziger Jahre von E. Merck in Darmstadt in den Handel gebracht, über dessen Darstellungsmethode seither aber nichts näheres bekannt geworden ist.

Flückiger und Buri[1]) haben das Merck'sche Kosin einer chemischen Untersuchung unterzogen, auf deren Ergebnisse ich weiter unten zurückkomme. Hinsichtlich der Wirkung des Kosins bemerken obige Autoren auf eine Mitteilung von R. Buchheim an Flückiger bezugnehmend, daſs bei einer Vergleichung des von Bedall dargestellten Kussins mit dem von E. Merck dargestellten Kosin das letztere die wurmtreibende Wirkung in unvergleichlich geringerem Grade äuſsere, als das Bedall'sche Präparat und daher als Arzneimittel kaum eine Zukunft zu haben scheine.

---

[1]) Archiv der Pharmacie 1874, p. 193.

Hieraut erwiderte R. Buchheim[2]) wörtlich folgendes: „Wenn ich auch bei den wenigen Versuchen, bei denen ich Merck'sches Kosin bisher anzuwenden Gelegenheit hatte, keinen positiven Erfolg erzielen konnte, so möchte ich dem obigen Ausspruche meines verehrten Herrn Kollegen (Flückiger) doch noch nicht beitreten." Es folgen nun einige Betrachtungen, aus welchen Buchheim die Möglichkeit einer anthelmintischen Wirkung des Kosins folgert, weitere Beobachtungen über eine solche Wirkung sind aber nachher weder von Buchheim, noch von irgend einer anderen Seite bekannt geworden.

Das Bedall'sche Kussin hat zwar, wie es scheint, vielfach als Bandwurmmittel in der ärztlichen Praxis Anwendung gefunden und sich als solches auch einigermafsen bewährt, kann aber doch wohl, wenngleich eine Formel $C_{26} H_{44} O_5$ dafür aufgestellt wurde, wie sich schon aus dem Darstellungsverfahren[1]) entnehmen läfst, nicht als ein chemisches Individuum angesehen werden.

Es ergiebt sich somit, dafs zur Zeit 1. aufser dem Merckschen Kosin ein einheitlicher Körper aus den Kosoblüten nicht isoliert worden ist;

2. dafs es zum mindesten sehr zweifelhaft ist, ob das Merck'sche Kosin der wirksame Bestandteil der Droge ist.

Auffallende Ahnlichkeiten des Kosins mit den krystallisierbaren Bestandteilen von Rhizoma Filicis und Rhizoma Pannae, über welche seit längerer Zeit schon im hiesigen pharmakologischen Institute Untersuchungen im Gange sind, veranlafsten Herrn Professor Boehm mir die erneute Bearbeitung der Flores Koso vorzuschlagen.

Die Untersuchungen, welche ich diesem Vorschlage folgend im Januar 1892 begonnen habe, sollten

1. die Frage entscheiden, ob das Kosin ein wirksamer Körper ist;

---

[2]) Buchner, neues Repertorium XXV, p. 423.

[1]) Die zerkleinerten Kosoblüten wurden mehrmals mit Kalk und höchst rektifiziertem Weingeist digeriert. Aus den filtrierten Auszügen wird Kussin durch Essigsäure als ein nach dem Trocknen leicht zerreibliches, amorphes, in Alkohol, Aether und kaustischen Alkalien lösliches Pulver abgeschieden. Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmazie IX, 1862, p. 207.

2. sollte dieser Stoff selbst von Neuem untersucht und ermittelt werden, ob und in welcher Weise er sich aus den Kosoblüten isolieren läfst;
3. war zu untersuchen, welche anderen Bestandteile allenfalls aus der Mutterdroge zu gewinnen waren.

Eigene Versuche über die Wirkung des Kosins an Bandwürmern oder Bandwurmkranken anzustellen, hatte ich keine Gelegenheit. Da indessen, wie mir Professor Boehm mitteilte, alle bisher genauer untersuchten wirksamen Bestandteile von Bandwurmmitteln auch für andere Tiere, namentlich für Frösche, sich als giftig erwiesen und es sonach höchst unwahrscheinlich ist, dafs ein für Frösche ungiftiger Körper der wirksame Bestandteil eines Bandwurmmittels ist, so habe ich an Fröschen sowohl mit Merck'schem Kosin, als auch mit anderen im Verlauf meiner Arbeit erhaltenen Kosoprodukten Versuche angestellt, die natürlich die Art und Weise der pharmakologischen Wirkung unberücksichtigt lassen mufsten und sich nur auf den Nachweis der Giftigkeit oder Ungiftigkeit erstrecken konnten. Bezüglich des Kosins kam ich nun bald zu der Ueberzeugung, dafs es der wirksame Bestandteil nicht sein kann, weil es in schwach alkalischen Flüssigkeiten so gut wie unlöslich ist. Mehrere Froschversuche hatten denn auch ein ganz negatives Ergebnis. Das Kosin erwies sich auch in amorphem Zustande, in welchem man es leicht durch Fällen seiner Lösung in verdünnter Natronlauge mit einer Säure, Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags erhält, als unwirksam und fast unlöslich in kohlensauren Alkalien.

Das mir zur Verfügung gestellte, von Merck bezogene Kosin bildete zitronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 142° C und zeigte auch im übrigen das Verhalten, wie es von Flückiger und Buri angegeben worden ist. Im Bezug auf die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln mufs ich hervorheben, dafs ich reines Kosin in kohlensauren Alkalien nur aufserordentlich wenig löslich fand. In Ätzalkalien löst es sich zwar reichlicher aber ziemlich langsam und mit gelber Farbe. Auf ammoniakalische Silberlösung wirkt Kosin in der Hitze unter Bildung eines Silberspiegels reduzierend ein, hingegen wird Kupfersulfat durch eine alkalische Kosinlösung nicht reduziert. Metallisches Natrium, in eine mittels sorgfältig entwässerten Äthers dargestellte Kosinlösung eingetragen, bewirkte keine

Wasserstoffentwickelung, wonach die Anwesenheit von Hydroxylgruppen im Kosinmolekul als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden mufs.

Zur Vorbereitung für die Elementaranalyse krystallisierte ich das Kosin wiederholt aus kochendem Alkohol um, aus welchem es sich beim Erkalten in schönen, langen, lichtzitronengelben, büschelförmig vereinigten Nadeln ausscheidet. Der Schmelzpunkt des 3 bis 4 mal umkrystallisierten Präparates lag konstant bei 148° C., also erheblich höher als der des käuflichen Präparates.

Zunächst wurde eine Reihe von Verbrennungen im offenen Rohr und Schiffchen mit Kupferoxyd ausgeführt. Es ergaben sich folgende Resultate:

I.	0,2635 g Kosin	lieferten	0,6225 CO_2	und	0,1730 H_2O
II.	0,1815 „ „	„	0,4285 CO_2	„	0,1175 H_2O
III.	0,2455 „ „	„	0,5805 CO_2	„	0,1605 H_2O
IV.	0,2035 „ „	„	0,4810 CO_2	„	0,1325 H_2O
V.	0,1200 „ „	„	0,3050 CO_2	„	0,0920 H_2O

gefunden

	I	II	III	IV	V	Mittel
% C	64,42	64,38	64,48	64,46	64,4	64,44
% H	7,28	7,19	7,26	7,22	7,90	7,37

Obwohl die so erhaltenen, unter einander gut übereinstimmenden Resultate, im Mittel 64,44 % C, 7,37 % H, als zur Bestätigung der von Flückiger und Buri gefundenen, im Mittel sich auf 64,61 % C und 6,67 % H beziffernden und der Formel $C_{31}H_{38}O_{10}$ zu Grunde gelegten Werte hinreichend hätten angesehen werden können, habe ich doch noch eine Reihe weiterer Verbrennungen im Bajonettrohr mit chromsaurem Blei ausgeführt. Die Veranlassung dazu gab der erheblich höhere Kohlenstoffgehalt, den ich bei der Analyse eines von mir selbst nach einer unten zu beschreibenden Methode dargestellten Kosins erhalten hatte. Die Ergebnisse der mit Bleichromat ausgeführten Analysen entsprechen einem erheblich höheren Kohlenstoffgehalte.

I.	0,241 g Kosin	lieferten	0,578 CO_2	und	0,1685 H_2O
II.	0,213 „ „	„	0,518 CO_2	„	0,1495 H_2O
III.	0,213 „ „	„	0,562 CO_2	„	0,1510 H_2O
IV.	0,249 „ „	„	0,601 CO_2	„	0,1705 H_2O

	gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	Mittel	$C_{23} H_{30} O_7$
% C	65,56	66,33	65,95	65,86	65,92	66,03
% H	7,76	7,79	7,24	7,59	7,57	7,1

Zunächst suchte ich noch die Molekulargröfse des Kosins zu ermitteln. Nachdem ich mich vergeblich bemüht hatte nach Beckmann's Siedepunktsmethode [1]) mit den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton übereinstimmende Resultate zu erhalten, hatte ich mit der Gefrierpunktsmethode von Beckmann, mit Benzol als Lösungsmittel, bessere Erfolge.

Es ergaben sich nach der Gefrierpunktsmethode folgende Zahlen:

Kosin	Benzol	Konst. Temp.	Erniedrig.	Molekularg.	Mittel
0,2890	16,3715	3,41	0,21 ⁰	412	
0,5305	16,3715	3,41	0,38 ⁰	418	
0,5810	16,3345	3,38	0,42 ⁰	415	420
1,1885	16,3345	3,38	0,84 ⁰	424	
0,58625	17,1955	3,37	0,4 ⁰	418	
1,13375	17,1955	3,37	0,76 ⁰	425	

Diesen Befunden würde die oben angegebene Formel $C_{23} H_{30} O_7$ entsprechen.

Flückiger und Buri hatten schon, wie oben erwähnt, nachgewiesen, dafs man durch Behandlung des Kosins mit Schwefelsäure Isobuttersäure erhält. Da es für die Kenntnis der Konstitution des Kosins von grofser Wichtigkeit ist, zu wissen, wieviel Butyrile darin gebunden sind, führte ich verschiedene quantitative Bestimmungen nach folgender Methode aus.

Es wurden jedesmal 1,0 gr bei 100⁰ C. getrockneten Kosins mit 20 ccm einer 15proz. Schwefelsäure im geschlossenen Rohre bis zur vollständigen Zersetzung bei einer Temperatur von 150—170⁰ C. im Paraffinbade 6—10 Stunden erhitzt. Nach beendigter Reaktion kühlte ich das Rohr gut ab, um möglichst geringe Verluste beim Oeffnen an Isobuttersäure zu haben, füllte den Inhalt desselben in einen Destillationskolben und destillierte die Isobuttersäure mit Wasserdämpfen ab. Das Destillat wurde in 20 ccm vorgelegter Normalkalilauge aufgefangen. Nach beendigter Destillation titrierte

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie II 9, 10.

ich mit Normalschwefelsäure zurück und konnte auf diese Weise leicht die Isobuttersäure berechnen. Als Indikator gebrauchte ich Phenolphtaleïn.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

I.	II	III	
34,32 %	34,32 %	34,76 %	Isobuttersäure.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dafs sich aus einem Moleknl Kosin wahrscheinlich zwei Moleküle Buttersäure abspalten. Nach der Formel $C_{23} H_{30} O_7$ würden für ein Molekul 21,05 Proz., für zwei Moleküle 42,10 Proz. Buttersäure sich berechnen. Von letzterer Zahl sind nun allerdings die von mir gefundenen Werte noch erheblich entfernt. Da ich aufserdem nicht im Stande bin, den Beweis strikte zu führen, dafs sich aufser Isobuttersäure nicht am Ende noch eine andere flüchtige Säure aus dem Kosin abgespaltet, so kann ich vor der Hand aus den mitgeteilten Resultaten noch keine weiteren Schlufsfolgerungen ziehen.

Meine Bemühungen, die neben der Buttersäure auftretenden Spaltungsprodukte des Kosins genauer zu charakterisieren, sind leider fruchtlos gewesen. Ich hatte zu diesem Zwecke mehrfach das Kosin auch mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150 bis 200° C. erhitzt und hier ebenso wie bei der Spaltung mit Schwefelsäure aufser Buttersäure nur einen amorphen, lebhaft rot gefärbten Körper erhalten, aus welchem auf keine Weise besser charakterisierte Substanzen zu gewinnen waren. Ich möchte nur darauf hinweisen, dafs dieser rote amorphe Körper in seinen Eigenschaften manche Aehnlichkeit zeigt mit den Spaltungsprodukten, welche bei der Zersetzung der Filixsäure und der Pannasäure neben Buttersäure entstehen.

Die Frage, ob das Kosinmolekul Hydroxylgruppen enthält, ist noch nicht mit genügender Schärfe beantwortet. Nach dem oben mitgeteilten Verhalten einer ätherischen Kosinlösung gegen metallisches Natrium ist es zum mindesten unwahrscheinlich.

Flückiger und Buri erhielten zwar durch Kochen des Kosins mit Essigsäureanhydrid einen krystallinischen, bei 135° C. schmelzenden Körper und nahmen nach der Menge des aus einer gewogenen Kosinmenge erhaltenen Acetylproduktes an, dafs gerade sechs Hydroxylwasserstoffe durch die Acetylgruppe vertreten gewesen seien.

Ich habe nun auch meinerseits versucht, das Kosin zu acetylieren, und zwar nach der Liebermann'schen Methode durch einstündiges Kochen von reinem Kosin mit gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat.

Es resultierte eine farblose, syrupöse Flüssigkeit, die, in kaltes Wasser gegossen, nach einiger Zeit fest und hart wurde und sich zu einem krystallinischen Pulver zerreiben liefs, das trotz lange fortgesetzten Auswaschens mit Wasser den Geruch nach Essigsäureanhydrid nicht verlor. Das Pulver schmolz schon bei 82° C. und liefs sich aus keinem der versuchten Lösungsmittel umkrystallisieren. Aus Alkohol, worin es leicht löslich war, verblieb ein farbloser, immer noch nach Essigsäureanhydrid riechender Syrup, der, in Wasser gebracht, wieder fest und krystallinisch wurde. Da auch der Versuch, aus diesem Produkte durch vorsichtiges Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure Kosin wieder abzuspalten, mifslang, (es trat unter Buttersäuregeruch und Rotfärbung Zersetzung ein), so habe ich von der Analyse des Körpers, den ich für ein gut charakterisiertes Acetylprodukt nicht ansehen konnte, Abstand genommen.

Die Benzoylierung des Kosins ist auch Flückiger und Buri nicht gelungen. Um auch in dieser Richtung wenigstens einen Versuch zu machen, schüttelte ich Lösungen des Kosins in 10 % Natronlauge mit Benzoylchlorid so lange, bis der Geruch des letzteren vollständig verschwunden war. Es fiel hierbei ein gelblicher, harzartiger Körper aus, welcher, zum Zweck der Reinigung mit heifsem Wasser, wiederholt ausgekocht wurde. Der Rückstand wurde abfiltriert und in heifsem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sich ein weifser Körper in Krystallwarzen ausschied, der aber beständig den Geruch nach Benzoësäure zeigte. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 176° C. Die Verbrennungen im Sauerstoffstrom ergaben folgende Zahlen:

I.	0,1190	Substanz lieferten	0,2580 CO_2	und	0,0495 H_2O
II.	0,1565	„ „	0,4145 CO_2	„	0,0785 H_2O
III.	0,2475	„ „	0,6065 CO_2	„	0,1175 H_2O
IV.	0,2315	„ „	0,5030 CO_2	„	0,0980 H_2O

	gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	Monobenzoylkosin
% C	59,16	62,24	66,82	59,18	69,15
% H	4,62	5,56	5,27	4,75	6,51

Diese unter sich schon weit differierenden Resultate können zur Stütze der Annahme, dafs ein einheitlicher Körper vorlag, nicht verwendet werden. Für meinen Teil glaube ich daher nicht, dafs aus dem Verhalten des Kosins gegen Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen im Kosinmolekül geschlossen werden kann.

Bei meinen weiteren Untersuchungen, die die Auffindung des wirksamen Bestandteils zum Ziele hatten, bin ich von der Mutterdroge ausgegangen, und nachdem sich herausgestellt hatte, dafs der wirksame Körper in das ätherische Extrakt der Blüten übergeht, habe ich schliefslich eine gröfsere Quantität von E. Merck in Darmstadt bezogenen *Extractum florum Koso aethereum* verarbeitet.

Um dem wirksamen Bestandteil auf die Spur zu kommen, mufsten natürlich Schritt für Schritt die durch die chemischen Manipulationen von einander getrennten Produkte auf ihre Wirksamkeit geprüft werden.

Ein Kilo gepulverte Kosoblüten wurde mit Aether erschöpft. Die erhaltene Extraktmenge betrug ungefähr 25 Prozent der angewendeten Droge und bestand aus einer dunkelgrünen, dickflüssigen Masse. Eine mittels Natriumcarbonat und Wasser aus einer kleinen Quantität des Extraktes hergestellte wässrige Lösung erwies sich als intensiv giftig für den Frosch, so dafs vorläufig von der weiteren Verarbeitung der bereits mit Aether erschöpften Droge abgesehen werden konnte.

Das ätherische Extrakt wurde nun mit den unter 50° C. siedenden Anteilen des Petroläthers am Rückflufskühler so lange behandelt, bis nichts mehr in Lösung ging. Der ungelöste Rückstand war pulverig und erwies sich bei einem Froschversuch als unwirksam. Der in Lösung gegangene Teil, nach Abdestillation des Petroläthers eine harzähnliche grüne Masse, war wirksam. 0,004 g in 1 ccm Wasser mit Hilfe von einem Tropfen konzentrierter Sodalösung gelöst und in den Brustlymphsack eines Frosches injiziert, töteten das Tier unter den Erscheinungen allgemeiner Lähmung nach 50 Minuten.

Beim Erwärmen löste sich diese Substanz in Spiritus vollständig. Beim Erkalten der Lösung schieden sich fettähnliche Massen aus, von welchen abfiltriert wurde. Das abgeschiedene Fett konnte durch

wiederholtes Auflösen in heissem Alkohol gereinigt werden und ein Wirkungsversuch zeigte, dafs es unwirksam war. Der wirksame Bestandteil mufste sonach in der alkoholischen Mutterlauge zurückgeblieben sein. Nach dem Abdestillieren des Alkohols verblieb wieder eine grüngefärbte, harzartige Masse, deren Wirksamkeit aber nun schon erheblich zugenommen hatte; 0,004 g lähmten nun einen Frosch schon nach 15 Minuten und töteten ihn nach 30 Minuten. Ich löste nun das soweit gereinigte Extrakt wieder in der eben hinreichenden Menge Aether und schüttelte die ätherische Lösung wiederholt mit 25^0 $_0$ wässeriger Sodalösung aus, bis von letzterer nichts mehr aufgenommen wurde.

Die ausgeschüttelte ätherische Flüssigkeit hinterliefs nach dem Abdestillieren des Äthers eine grüne, nunmehr aber ganz unwirksame harzartige Masse. Die Sodalösungen wurden mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt, dessen Destillationsrückstand aus einem braunen, klebrigen Harze bestand. Nach abermaligem Auskochen desselben mit Petroleumäther ergab eine erneute Wirkungsprobe eine abermalige Zunahme der Wirksamkeit, indem 0,004 g schon nach 10 Minuten Lähmung und nach 25 Minuten den Tod eines Frosches verursachten.

Aus dieser Substanz schied sich, nachdem ich sie in wenig absolutem Alkohol gelöst hatte, im Vacuum nach längerer Zeit ein Bodensatz von fast weifsen, nadelförmigen Krystallen ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol konnten dieselben leicht gereinigt werden, wobei lange, weifse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 176^0 C resultierten.

Der Körper, für den ich den Namen *Protokosin* vorschlage, erwies sich bei Froschversuchen als gänzlich unwirksam. Er ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton, sowie auch in kochendem Weingeist, schwer löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser.

In seinen Reaktionen zeigt Protokosin eine grofse Aehnlichkeit mit Kosin, von welchem es aber hinsichtlich des Schmelzpunktes und der Farbe abweicht. Bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt genau wie bei Kosin Rotfärbung und beim gelinden Erwärmen die deutliche Entwickelung des Isobuttersäuregeruchs. Auf dem Platinblech erhitzt, schmelzen die Krystalle zuerst zu einer

gelben Flüssigkeit; letztere wird beim stärkeren Erhitzen immer dunkler. Auch hier tritt der Isobuttersäuregeruch auf. Endlich verbrennt der Körper ohne Hinterlassung von Asche.

Die Verbrennung im Sauerstoffstrom ergab:

I. 0,1505 g lieferten 0,362 CO_2 und 0,101 H_2O
II. 0,2472 „ „ 0,596 CO_2 „ 0,158 H_2O
III. 0,1650 „ „ 0,397 CO_2 „ 0,106 H_2O

	gefunden				Berechnet für
	I	II	III	Mittel	$C_{29}H_{38}O_9$
% C	65,58	65,72	65,47	65,59	65,66
% H	7,44	7,12	7,15	7,24	7,17

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode ergaben im Mittel 555.

Substanz	Benzol	Const. Tem.	Erniedrig.	Molekulargew.
0,133	19,674	3,46°	0,07°	473
0,354	19,674	3,46°	0,16°	551
0,552	19,674	3,46°	0,23°	598
0,671	19,674	3,36°	0,28°	597

Leider konnte ich wegen Mangels an Substanz keine weiteren Versuche mit diesem Körper anstellen. Es ist aber darauf aufmerksam zu machen, dafs er auch in seiner elementaren Zusammensetzung (im Mittel 65,59% C, 7,24% H) dem Kosin (im Mittel 65,92% C, 7,59% H) ziemlich nahe kommt, während sich die Molekulargewichte zu 530 (Protokosin) und 418 (Kosin) ergeben haben.

Da diese Krystalle nicht wirksam waren, so mufste der gesuchte wirksame Bestandteil noch in der Mutterlauge sich befinden. Aus derselben schieden sich indessen trotz mehrmonatlichen Stehenlassens im Vacuum keine weiteren Krystalle mehr aus. Es mufsten deswegen andere Wege eingeschlagen werden, um den wirksamen Körper zu isolieren.

Eine bei der weiteren Aufarbeitung des verbliebenen Materials besonders hinderliche Eigenschaft desselben war die aufserordentliche Klebrigkeit desselben und die Unmöglichkeit, es auch durch monatelanges Stehen im Exsiccator pulvertrocken zu erhalten. Aufserdem zeigte es sich, dafs nach Einwirkung irgendwelcher stärkerer Agentien wie Barythydrat oder Kalk die Wirksamkeit sofort bedeutend abnahm. Schliefslich gelangte ich aber doch auf folgendem Wege zu einem befriedigenden Ergebnis.

Die Masse wurde in 10 % wässriger Sodalösung ohne Anwendung von Wärme aufgelöst, von kleinen Mengen dabei ungelöst gebliebenen Harzes möglichst rasch abfiltriert, das Filtrat mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und hierauf mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Dabei erfolgte eine voluminöse Fällung gelblicher Flocken, während die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt erschien. Der durch Kolieren abgetrennte Niederschlag wurde bis zum Schwinden der sauren Reaktion des Waschwassers mit destilliertem Wasser ausgewaschen und dann sofort von neuem in 10 % Sodalösung aufgenommen und im übrigen genau wie das erste Mal verfahren. Bei der zweiten Behandlung mit Sodalösung löste sich alles ohne Rückstand, und die nach der Essigsäurefällung über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit war nicht mehr gelb gefärbt, sondern farblos. Der Niederschlag wurde endlich ohne jede Anwendung höherer Temperatur auf grofsen, flachen Schalen über Schwefelsäure im Vaccuum getrocknet und liefs sich schliefslich leicht zu einem feinen, stäubenden, nur wenig gelblich gefärbten Pulver zerreiben. Die Ausbeute war befriedigend; aus 1 Kilo ätherischen Extraktes resultierten circa 100,0 g also 10 % des Körpers, der sich bei Froschversuchen als intensiv wirksam erwies (0,004 g bewirkten nach 10 Minuten Lähmung, nach 25 Minuten den Tod.)

Das Kosotoxin, so möchte ich den Körper mit Bezugnahme auf seine Wirksamkeit nennen, schmilzt bei 80° C. und war aus keinem Lösungsmittel in krystallinischer Form zu erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton, ist aber unlöslich in Wasser. Im Gegensatz zum Kosin ist es auch in den wässrigen Lösungen der Alkalicarbonate ohne Schwierigkeit löslich. Blaues Lackmuspapier wird von der alkoholischen Lösung nicht gerötet. Im übrigen zeigt das Kosotoxin in seinen Reaktionen grofse Aehnlichkeit mit dem Kosin. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Pulver beim Erwärmen unter Freiwerden von Isobuttersäure mit dunkelroter Farbe gelöst. Auf dem Platinblech schmilzt es beim Erhitzen unter Bräunung und Auftreten des Isobuttersäuregeruchs und verbrennt schliefslich ohne Hinterlassung von Asche. Die Lösung in absolutem Aether mit metallischem Natrium beschickt, liefs keine Wasserstoffentwicklung erkennen. Die Lösung in Kalilauge reduzierte beim Erwärmen

Kupfersulfat zu schön rotem Oxydulhydrat, die ammoniakalische Lösung reduzierte in der Wärme Silbernitrat unter Auftreten eines schönen Silberspiegels. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Ferrichloridlösung sofort tief dunkelbraunrot gefärbt, welche Färbung aber auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure vollständig wieder verschwindet.

Da nach der reduzierenden Einwirkung des Kosotoxins auf Kupfer- und Silbersalz an die Möglichkeit zu denken war, dafs der Stoff die Aldehydgruppe enthielte, führte ich auch die Fuchsinreaktion aus und behandelte den Körper mit saurem Kaliumsulfit, beide Versuche lieferten indefs ein negatives Ergebnis.

Auch das Vorhandensein einer Carboxylgruppe dürfte wohl auszuschliefsen sein, da ein nach der von Fuchs *) für die Basicitätsbestimmung von Säuren beschriebenen Methode angestellter Versuch ein unzweideutiges, durchaus negatives Resultat ergab.

Pei der Elementaranalyse (Verbrennung im Sauerstoffstrom) lieferten:

I.	0,2772 g Substanz	0,6295 CO_2	und	0,178	H_2O
II.	0,2315 „ „	0,5230 CO_2	„	0,146	H_2O
III.	0,3170 „ „	0,7225 CO_2	„	0,202	H_2O
IV.	0,3150 „ „	0,7135 CO_2	„	0,174	H_2O
V.	0,2315 „ „	0,5195 CO_2	„	0,141	H_2O

	gefunden						Berechnet für
	I	II	III	IV	V	Mittel	$C_{26}H_{34}O_{10}$
% C	61,57	61,59	62,19	61,78	61,21	61,67	61,66
% H	7,14	6,99	7,08	6,12	6,73	6,81	6,71

Die Bestimmung der Molekulargröfse nach der Gefrierpunktsmethode gab folgende Resultate:

Substanz	Benzol	Const. Temp.	Erniedrig.	Molekular-Gew.	Mittel
0,7070	19,2195	3,41	0,36⁰	501	
1,5950	19,2195	3,41	0,77⁰	528	
0,7400	20,5595	3,41	0,36⁰	490	
1,5530	20,5595	3,41	0,70⁰	529	523
2,0180	20,5595	3,41	0,89₀	540	
2,4060	20,5595	3,41	0,04⁰	551	

*) Monatshefte der Chemie XI 1889 p. 1139.

Angesichts der guten Uebereinstimmung der vorstehenden Zahlenwerte wird die Annahme, dafs das Kosotoxin $C_{26} H_{34} O_{10}$ ein einheitlicher Körper ist, gerechtfertigt.

Da, wie bemerkt, auch das Kosotoxin bei Einwirkung von Schwefelsäure. Isobuttersäure abspaltet, so habe ich nach der beim Kosin angegebenen Weise auch hier die auftretende Säure quantitativ bestimmt und erhielt in drei Versuchen:

I	II	III
29,92	29,04	32,56 % Buttersäure.

Während es mir nicht gelungen war, das Kosin durch Kochen mit Kalilauge in befriedigender Weise zu spalten, zersetzte sich Kosotoxin unter dieser Versuchsbedingung leicht unter Bildung von isobuttersaurem Kali. Zur Kontrolle versuchte ich auch hier die Ausführung einer quantitativen Säurebestimmung.

Ich kochte 1,0 g getrocknete Substanz in einem Destillationskolben 5 Stunden mit 20proz. Kalilauge. Hierauf säuerte ich die Lösung mit Schwefelsäure an und destillierte die frei gewordene Isobuttersäure mit Wasserdämpfen über. Vorgelegt waren wieder 20 ccm Normalkalilauge. Das Resultat dieser Bestimmung war 31,68 Proz. Isobuttersäure, welcher Prozentgehalt mit den obigen Angaben befriedigend übereinstimmt.

Bei Zugrundelegung der für das Kosotoxin aufgestellten Formel $C_{26} H_{34} O_{10}$ würden die gefundenen Säuremengen dafür sprechen, dafs hier auch zwei Butyrylreste im Molekül enthalten sind, welchen 34,8 Proz. Isobuttersäure entsprächen.

Da ich aber, wie oben bereits hervorgehoben, nicht mit Sicherheit behaupten darf, dafs nur Isobuttersäure und nicht noch anderweitige flüchtige Fettsäuren abgetrennt und mit titriert worden sind, so möchte ich nicht allzuviel Gewicht auf diese Befunde legen. Späteren Untersuchungen dürften sie vielleicht als nicht ganz wertloser Anhaltspunkt dienen.

Auch die von mir aufgestellten Formeln sind natürlich vorläufig lediglich als kurze Zusammenfassung der analytischen Ergebnisse aufzufassen und können erst durch eingehendere Untersuchungen über die Konstitution dieser Körper bestätigt oder verworfen werden.

Da ich auf dem von mir eingeschlagenen Wege zur Isolierung des Kosotoxins aus dem ätherischen Auszug der Kosoblüten das

Kosin Merck nicht erhalten konnte, so lag die Vermutung nahe, dafs letzteres vielleicht durch Einwirkung energischer Reagentien auf das Kosotoxin aus diesem zu gewinnen sein würde. Es gelang mir dies auch in der That, und zwar durch Kochen des Kosotoxins mit Barythydrat.

In $2^1/_2$proz. Barytlauge löst sich Kosotoxin bis auf einen unerheblichen Rückstand.

Wird die kalt bereitete Lösung mit Essigsäure angesäuert, so entsteht ein rötlicher Niederschlag, der leicht und vollständig beim Schütteln mit Aether von diesem aufgenommen wird. Der Destillationsrückstand des Aethers zeigt aber keine Neigung zur Krystallisation.

Es scheint im wesentlichen unverändertes, nur etwas dunkler gefärbtes Kosotoxin vorzuliegen. Kocht man nun aber die Lösung des Kosotoxins in Barytlauge kurze Zeit, so erfolgt bald unter Auftreten eines unangenehmen, an Stiefelwichse erinnernden Geruches, Trübung der Flüssigkeit. In dem von dieser Trübung getrennten Filtrate erzeugt Essigsäure gleichfalls einen voluminösen, rötlichen Niederschlag, der mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des letzteren in heifsem Alkohol aufgenommen, nach dem Erkalten ziemlich bald zu krystallisieren anfängt. Es mag im Folgenden ein Versuch dieser Art genauer beschrieben werden.

Ich kochte 10,0 Kosotoxin mit 200,0 einer 5prozentigen Barythydratlösung ungefähr 20 Minuten. Hierbei löste sich der Körper fast vollständig. Die Lösung filtrierte ich und kochte den ungelösten Rückstand nochmals mit Wasser aus. Die vereinigten Filtrate wurden mit Essigsäure angesäuert und dann mit Äther ausgeschüttelt. Der Niederschlag ging mit rötlicher Farbe in die ätherische Lösung über. Die nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene, rotbraune, amorphe Masse wurde in wenig heifsem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sich gelbe Krystalle ausschieden. Die Ausbeute betrug etwa 1,5 g, also 15 Proz. des angewandten Kosotoxins.

Um die für die Bildung des krystallisierten Kosins mafsgebenden Bedingungen näher kennen zu lernen, stellte ich einen Versuch auch in der Weise an, dafs Kosin und Barythydrat zu gleichen Teilen mit der erforderlichen Menge Wasser in einer Druckflasche längere Zeit (8 Stunden) im kochenden Wasserbade erhitzt wurden. Die auf diesem Wege erzielte Ausbeute an Krystallen war aber eine

ungünstigere. Auch versuchte ich, ob man vielleicht durch Abfiltrieren des in der Barytlösung beim genauen Neutralisieren mit Essigsäure entstehenden Niederschlages, Auswaschen und Trocknen desselben im Vacuum und schliefsliches Auflösen in Alkohol reichlichere Krystallmengen erhält. Auch dies war nicht der Fall. Nur dadurch konnte ich die Ausbeute auf 20 Proz. des verarbeiteten Kosotoxins steigern, dafs ich die Menge des angewandten Barythydrates auf das Vierfache des Kosotoxins steigerte.

Aus den rotbraunen Mutterlaugen, die jedesmal intensiv nach flüchtigen Fettsäuren und zwar nicht blofs nach Essigsäure, sondern auch ganz unverkennbar nach Isobuttersäure rochen, konnten zwar nach Abtrennung der ersten reichlichen Krystallisation noch wiederholt kleinere Mengen von Krystallen erhalten werden, indessen verblieb doch immer die Hauptmenge des Reaktionsproduktes als dunkelrotbraune, amorphe Masse.

Die Krystalle bildeten nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol schöne, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 148°, wie das Kosin Merck schmolzen. Auch die Analysen ergaben dieselben Resultate, so dafs also feststeht, dafs das Kosin aus dem Kosotoxin erhalten werden kann.

I.	0,2385 g Substanz lieferten	0,578 CO_2	und	0,1595 H_2O
II.	0,2685 „ „ „	0,652 CO_2	„	0,1805 H_2O
III.	0,2440 „ „ „	0,590 CO_2	„	0,1610 H_2O

	I.	II.	III.	Mittel	Berechnet für $C_{23}H_{30}O_7$
% C	66,07	66,29	65,98	66,11	66,03
% H	7,33	7,49	7,33	7,38	7,1

Es hat mir leider an Zeit gefehlt, die Entstehung des Kosins aus dem Kosotoxin noch weiter zu verfolgen und zu untersuchen, ob nicht vielleicht durch weitere Modifikationen des Verfahrens die Überführung beider Körper in einander in befriedigenden Mengenverhältnissen möglich ist. Immerhin aber dürfen aus den mitgeteilten Beobachtungen jetzt schon folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Die Bedingungen, unter denen das Kosin aus dem Kosotoxin in meinen Versuchen entstand, zusammen mit der Unmöglichkeit, es durch weniger eingreifende Behandlung der Mutterdroge aus denselben zu isolieren, machen es im höchsten Grade unwahrscheinlich,

dafs es ein präformierter, d. h. natürlicher Bestandteil der *flores Koso* ist.

2. Das konstante Auftreten des Isobuttersäuregeruchs und reichlicher Mengen amorpher rotbrauner Nebenprodukte sprechen dafür, dafs die chemische Umwandlung des Kosotoxins in Kosin kein sehr einfacher Vorgang ist, wie denn auch vor der Hand der Vergleich der elementaren Zusammensetzung und der Molekulargewichte beider Körper einfache Beziehungen derselben, wie z. B. die eines Hydrates zu einem Anhydrid nicht erkennen lassen.

Die Untersuchung des Kosotoxins in chemischer und pharmakologischer Beziehung wird im hiesigen pharmakologischen Institute fortgesetzt.

Leipzig im Dezember 1893.

Zur Darstellung der Glyoxylsäure.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 14. 1. 1894)

Wenn man das von Debus (Liebig's Annalen 100. 1, Kekulé Band II. Seite 20) stammende Rezept kritisch prüft — 220 g. Alkohol von 80 pCt. werden mit 100 g. Wasser, dieses mit 200 g. rother rauchender Salpetersäure in hohen schmalen Flaschen unterschichtet — so muss man sich fragen, welchen Zweck eigentlich die übergrofse Menge des Alkohols hat. Denn angenommen, die Glyoxylsäure entstände aus Letzterem in theoretischer Ausbeute durch Oxydation, so würden auf ein Molekül Alkohol immerhin zwei Moleküle Salpetersäure erforderlich sein gemäfs der Gleichung:

$$C_2 H_6O + N_2O_5 + H_2O = C_2H_2O_3 + 3H_2O + N_2O.$$

Dieselbe Menge Salpetersäure würde nötig sein, wenn an Stelle der Glyoxylsäure Oxalsäure erzeugt würde, in dem Falle müfste die Salpetersäure bis zu Stickstoff reduziert werden. Nun entstehen in dem Prozesse neben vorgenannten Verbindungen noch Essigsäure, Glycolsäure und Glyoxal, deren Erzeugung bei weitem weniger Sauerstoff erfordert. Acetaldehyd konnte ich unter den Oxydationsprodukten nicht auffinden, ich vermute seine Bildung

in dem Prozesse, nicht darum, weil, wie ich gefunden habe, aus Acetaldehyd Glyoxylsäure gewonnen werden kann, (Ber. d. d. chem. Ges. XI. 1784) sondern weil ich seinen Geruch hin und wieder wahrgenommen habe. Auch die von Debus gefundene Ameisensäure vermochte ich unter den von mir innegehaltenen Versuchsbedingungen nicht nachzuweisen. Dagegen konstatierte ich die reichliche Bildung von Aethylnitrit, welches sich in Folge seines niedrigen Siedepunktes, unterstützt von der andauernden Gasentwicklung, verflüchtigt und hierdurch eine Quelle bedeutenden Verlustes darstellt, wenn nicht für Kondensation Sorge getragen wird. Bei niedriger Temperatur sondert sich eine Aethylnitrit reiche Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, welche abgehoben werden kann. Nach dem Verseifen des Aethylnitrits mit reinem Kali läfst sich die Salpetrigesäure durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen. Das Aethylnitrat scheidet auf Zusatz von Phenylhydrazin und Essigsäure ein charakteristisch riechendes Oel ab, verhält sich also diesbezüglich ähnlich der Salpetrigensäure. Sein Verhalten bedingt, dafs sich die Entwicklung des Prozesses nicht mittelst Phenylhydrazin kontrolieren läfst.

Beim Operieren in niedriger Temperatur kann die Abscheidung langer, farbloser, von Gasblasen über der grünen Zone schwebend gehaltener Nadeln beobachtet werden. Diese Nadeln erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Oxalsäure.

Werden die zur Darstellung der Glyoxylsäure dienenden Ausgangsmaterialien in genügend kaltem Zustande angewendet, so erfolgt die Vermischung auch dann ausserordentlich träge, wenn die Gefäfse in einem tagsüber geheizten, frostfreien Zimmer stehen. Noch nach vier Wochen kann die Bodenschicht aus gelber Salpetersäure bestehen, ein brüskes Vermischen führt auch dann zu gewaltsamer, Verlust bringender Reaktion. Hat sich die Vermischung vollzogen, so empfiehlt es sich, wie auch Debus angiebt, die Flüssigkeit noch einige Tage in der Nähe des Ofens, d. h. bis zum Aufhören der Gasentwicklung stehen zu lassen. Die Salpetersäure ist dann nahezu aufgebraucht und die Weiterverarbeitung der Mischung hat keine heftigere Nachoxydation im Gefolge. Sollte eine solche nach dem Concentrieren doch eintreten, so läfst sich ihre Entwicklung durch Zutröpfeln von etwas Alkohol unterdrücken. Die

Weiterverarbeitung der Flüssigkeit geschieht nun so, dafs dieselbe mit Anwendung eines Wasserbades zunächst aus einer tubulierten Retorte destilliert wird. Durch den Tubulus geht die Trichterröhre eines Scheidetrichters, der mit Portionen der Flüssigkeit gefüllt wird. Rasch destilliert Aethylnitrit ab. Dasselbe sammelt sich auf dem langsam abdestillierenden, lediglich Essigsäure enthaltenden, darum ammoniakalische Silberlösung nicht reduzierenden Wasser. Aethylnitrit und saures Wasser werden mittelst des Scheidetrichters von einander getrennt, und Ersteres bei erneuter Darstellung der Glyoxylsäure dem Alkohol beigemischt.

Beim Neutralisieren der stark gewässerten Essigsäure mit kohlensaurem Kalk wird noch etwas Aethylnitrit abgeschieden, welches gleichfalls in der angegebenen Weise Verwendung findet. Das gewonnene Calciumacetat besitzt die bekannten Eigenschaften.

O. 4007 g Salz lieferten O. 1413 g Kalk oder 25,19 % Ca.
Berechnet $(C_2H_3O_2)^2Ca$ für Ca : 25,32 %.

Die vorgenannten Resultate werden gewonnen, wenn die Debus'sche Vorschrift folgende Fassung erhält, welche eine bedeutende Alkoholersparnis zur Folge hat:

Je 100 Cbc. nicht über 5° C warme Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. werden in 44 Ctm. hohen Cylindern mit Hülfe einer Gay-Lussac Bürette mit 27 Cbc Wasser vorsichtig bedeckt, dann werden 50 Cbc Alkohol abs. ebenso vorsichtig eingetragen. Wasser und Alkohol werden an dem Gefäfsrand niederfliessen gelassen, was besonders leicht und ganz gefahrlos gelingt, wenn die Cylinder 7 Ctm. vom oberen Rande ab ausgebuchtet sind. Die Cylinder werden mit Uhrgläsern bedeckt. An die Stelle der Einschnürung wird ein kleines Uhrglas gebracht, welches im Laufe der Operation hin und wieder mit etwas kaltem Alkohol bedeckt wird. Treten über der Flüssigkeit rote Dämpfe auf, so beseitigt man sie, indem man an der Cylinderwand einen Tropfen Alkohol niederfliefsen läfst.

Bezüglich der weiteren Verarbeitung verweise ich auch auf meine Abhandlung: Beitrag zur Kenntnis der Glyoxylsäure, Liebigs Annalen 198, 206. Aufser dem daselbst erwähnten Kalksalz von der Zusammensetzung $(C_2H_3O_4)_2$ Ca vermag die Glyoxylsäure noch ein wasserreicheres Salz zu bilden. Dieses scheidet sich aus der kalten verdünnten Lösung allmählich aus. Es besitzt die Zusammensetzung

$(C_2H_3O_4)_2$ Ca + 2 H_2O und verliert das beigeschriebene Wasser bei kurzem Erhitzen auf 110°

0,242 g lufttrockenes Salz lieferten 0,0528 g Kalk oder 15.58 % Ca.
Berechnet für obige Formel: 15.5% Ca.

Die Glyoxylsäure ist mit Wasserdämpfen, namentlich in konzentrierter Lösung stark flüchtig und riecht erstickend. Sie liefert bekanntlich ein schön krystallisierendes Oxim, wenn ihre mit Soda neutralisierte Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Auf diese Weise wenigstens habe ich fragliche Verbindung unmittelbar nach dem Bekanntwerden der Reaktion dargestellt und Herrn Prof. V. Meyer in Göttingen privatim darüber berichtet. Die Glyoxylsäure liefert ein charakteristisches Hydrazon. Es entsteht, wenn die wässrige Lösung der Säure mit Phenylhydrazin versetzt wird. Beim Uebergiefsen des auf einer Uhrschale ausgebreiteten Hydrazons mit koncentrierter Schwefelsäure bilden sich um die einzelnen Partikelchen braunrote Höfe und die Schwefelsäure wird von blaugrünen Schlieren durchzogen. Diese verschwinden beim Umschütteln, allmählich verblafst die Säure wieder. Wenn die wässrige Lösung des Calciumglyoxylats mit Phenylhydrazin geschüttelt wird, so entsteht nur eine gelbe Trübung und erst nach Zusatz von Essigsäure fällt ein Haufwerk feiner Nadeln aus. Dies Verhalten scheint anzudeuten, dafs das Calciumglyoxylat das gebundene Wasser in besonderer Form enthält und darum eine andere Constitution hat wie die freie Säure.

In dem beschriebenen Prozefs entsteht bekanntlich neben Glyoxylsäure stets Glycolsäure. Die Kalksalze beider Säuren lafsen sich in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser unschwer von einander trennen, wenn sie mit einander vermischt werden. Bei der gemeinsamen Erzeugung der beiden Säuren in dem besprochenen Prozesse verestert sich eine gewisse Menge derselben zu einem durch andauernde Behandlung mit Wasser allmählich aufspaltbaren Produkt, welches nach der Neutralisation mit Kreide ein in Wasser sehr leicht lösliches, zersetzliches, durch Alkohol spaltbares Salz liefert, welches nicht in Krystallen zu gewinnen ist. Einer solcher Veresterung ist die Glyoxylsäure allein fähig, das Produkt derselben liefert ein Kalksalz von den eben beschriebenen Eigenschaften. Diese Salze müssen mittelst Alkohol von dem

Glyoxal getrennt werden. In Folge ihrer Zersetzlichkeit verunreinigen die Spaltungsprodukte das Glyoxal. Werden die Salzlösungen verdampft, so nehmen sie saure Reaktion an und es verflüchtigt sich Glyoxylsäure, welche an dem erstickenden, dem Formaldehyd ähnlichen Geruch kenntlich ist. Dem Verdampfungsrückstand kann mittelst Alkohol freie Glyoxylsäure entzogen werden. Das zurückbleibende Kalksalz liefert im exsiccatortrocknen Zustand verglüht die 9,94% Calcium entsprechende Kalkmenge. — Zufällig verlangt ein Salz von der Zusammensetzung C_2H_3 ca O_4 + $C_2H_4O_4$ 9,85% Ca. Darnach scheint der bimolekularen Form eine gröfsere Beständigkeit innezuwohnen, wie der höher (tri?) molekularen Form.

Wird Kalkbrei in die kalte wässrige Lösung dieser Salzgemische eingetragen, so scheidet sich unter beträchtlicher Temperaturerhöhung eine Salzmasse aus, welche durch Wasser in wenig Calciumglycolat und viel Calciumglyoxylat zerlegt wird. Die Benutzung des Phenylhydrazins leistet bei dieser Diagnose bessere Dienste wie die Analyse, denn die Glycolsäure reagiert mit Phenylhydrazin nicht wie die Glyoxylsäure. Der von mir in der oben citirten Abhandlung empfohlene Wasserzusatz ist sonach zu ersetzen.

Uebrigens liefert die Glyoxylsäure beim Kochen z. B. mit Essigsäureanhydrid ein klebriges, zähes Acetat, welches von kaltem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, sehr allmählich in Glyoxylsäure und Essigsäure aufgespalten wird, wie sich mittelst Phenylhydrazin nachweisen läfst. Die wässrige Lösung verlangt zur Neutralisation nur wenig Calciumcarbonat, das erzielte Kalksalz krystallisiert nicht. Seine Lösung säuert beim Eindampfen nach, das mit Alkohol gefällte Salz reagiert ebenfalls sauer.

Darmstadt, 13. Januar 1894. Chem. Tech. Lab. (Privat).

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Secrete,

mitgetheilt von A. Tschirch.

7. Studien über den Perubalsam und seine Entstehung.

Von Hans Trog.

Eingegangen am 3. August 1893.

Die ältesten Angaben über die Zusammensetzung des Perubalsams, des bekanntlich von *Myroxylon Pereirae Klotzsch*, (*syn. Toluifera Pereirae Baillon, Toluifera Balsamum Linné*) gesammelten Sekretes, datieren von Stolze,[1]) der denselben in ca 60 % Perubalsamöl und 2 in Alkohol verschieden lösliche Harze zerlegte.

Richter[2]) behandelte den Perubalsam mit starker Kalilauge (1:1), und löste die gebildete Harzseife in Wasser. Er erhielt ebenfalls ein aromatisch riechendes Oel, welches er durch Behandeln mit 2 Teilen 75 proz. Alkohol in ein leichtes Oel, das Myriospermin, und in ein schweres, das Myroxylin zerlegte. In der alkalischen Flüssigkeit fand er Benzoësäure, Myroxylinsäure, Myriosperminsäure, α-Perubalsamharz, β-Perubalsamharz, Myroxoïn und Perubalsamaromin. Das Myriospermin schildert er als stark lichtbrechend, spez. Gew. 1,09, mit alkoholischem Kali verseift gebe es Myriosperminsäure und Harz. Das Myroxylin erhielt er als einen talgähnlichen, blumenkohlähnlich krystallisierenden Körper, der durch Verseifung Myroxylinsäure und Harz gab. α-Perubalsamharz und β-Perubalsamharz unterschied er durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol. Myriosperminsäure und Myroxylinsäure gaben beide mit rauchender Salpetersäure Bittermandelölgeruch. Alle diese Körper wurden nicht näher charakterisiert.

Genauere Angaben wurden von Fremy[3]) gemacht, der den Balsam in Alkohol von 36 ⁰ löste und mit alkoholischem Kali versetzte, wobei Verbindungen des Harzes mit dem Kali ausfielen, während das Perubalsamöl gelöst blieb und beim Vermischen mit Wasser ausfiel. Letzteres reinigte er durch wiederholtes Lösen in Petroläther und Verdampfen des letztern. Durch Behandeln mit schwachem Alkohol und Abkühlen unter 0 ⁰ konnte ihm ein krystallinischer Körper, das Metacinnameïn, entzogen werden, der aufserordentlich leicht schmolz. Fremy hielt ihn für Cinnamylwasserstoff, charakterisierte ihn aber nicht näher. Das von diesem krystallinischen Körper getrennte flüssige Oel nannte er Cinnameïn, aus dem er durch Verseifung mit

[1]) Stolze, Ber. 25, S. 2. 24.
[2]) Richter, J. pr. Chem. [1], 13, S. 167.
[3]) Fremy, Ann. 30, S. 326.

Kalilauge eine Säure, die er für Zimmtsäure hielt, und eine ölige Substanz, das Peruvin, erhielt, welche leichter flüchtig war als das Cinnameïn und unzersetzt destillierte. Dumas und Peligot identifizierten obige Säure als Zimmtsäure.

Zu gleicher Zeit veröffentlichte Plantamour[4]) aus Genf seine Untersuchungen über den Perubalsam, den er nach der Richter'schen Methode behandelt hatte. Das Metacinnameïn Fremy's konnte er nicht nachweisen. Das Perubalsamöl verseifte er mit alkoholischem Kali, wobei er durch fraktionierte Destillation 2 ölige Flüssigkeiten erhielt, die eine schwerer als Wasser, die er nach einer Verbrennung als zimmtsaures Aethyloxyd von der Formel $C_{22} H_{24} O_4$ identifizierte, während die andere Flüssigkeit leichter als Wasser war und die Verbrennung auf die von Fremy für das Peruvin aufgestellte Formel $C_{18} H_{24} O_2$ stimmte. Der Siedepunkt lag bei 205°. Im Retortenrückstand fand sich Zimmtsäure und eine in blumenkohlartigen Krystallen anschiefsende, neue Säure, die Kohlenbenzoesäure, für deren Kalksalz er die Formel $C_{15}H_{10}O_3$, $Ca\,O + H_2O$ aufstellte.

Kopp[5]) hielt das Cinnameïn Fremy's für identisch mit Styracin und das Peruvin identisch mit Styron. Das Metacinnameïn hielt er für die feste Modification des Styracins und das Cinnameïn für die flüssige. Die Kohlenbenzoesäure von Plantamour fand er nicht

Scharlings[1]) behandelte den Perubalsam mit Lösungen von Soda, wobei er eine feste, harzähnliche Masse und eine gelbbraune Flüssigkeit erhielt. Letztere erhitzte er im Ölbade auf 170° und destillierte das Cinnameïn mit Wasserdämpfen über. Durch Verseifung desselben mit Kalilauge erhielt er Zimmtsäure und ein Peruvin, dessen Formel nicht mit den früher aufgestellten stimmte. Durch Behandeln des Peruvin's und der Zimmtsäure mit trockenem Salzsäuregas erhielt er wieder eine dem Cinnameïn ähnliche Flüssigkeit; so erkannte Scharlings als erster den Alkoholcharakter des Peruvins. Ferner erhielt er durch Oxydation des Peruvins mit Platinmoor Benzaldehyd und schlofs daher auf die Identität des Peruvins mit Benzylalkohol. Auch glaubte er, annehmen zu müssen, das Styracin sei mit dem Metacinnameïn nicht identisch (Ansicht von Kopp), und Peruvin nicht mit Styron. Kraut[2]) und früher Strecker bestätigten die Formel Scharlings' für den Zimmtsäurebenzylester $C_{16} H_{14} O_2$ und die Identität des Peruvins mit Benzylalkohol, und nehmen an, der Körper, den Plantamour für zimmtsaures Äthyloxyd gehalten habe, sei mit Toluol und anderen Zersetzungsprodukten des Benzylalkohols verunreinigter Benzylalkohol gewesen. Das Metacinnameïn Fremy's

---

[4]) Plantamour, Ann. 27, S. 329.
[5]) Kopp, Ann. 76, S. 357.
[1]) Scharlings Ann. 74, S. 230; Ann. 97, S. 168.
[2]) Kraut Ann. 107, S. 208; Ann. 152, S. 129.

hält Kraut für Styracin. Kraut fraktionierte ferner das Perubalsamöl und fand Spuren freien Benzylalkohols darin; die Hauptmasse aber fand er als aus Benzoesäure-Benzylester bestehend, vom Zimmtsäure-Benzylester giebt er an, dafs er nur in geringer Menge vorkomme. Plantamour's Kohlenbenzoesäure und Kopp's amorphe Benzoesäure hält er für unreine Benzoesäure. Styracin konnte von Kraut nicht nachgewiesen werden. Das Harz ist nach seinen Untersuchungen einheitlich zusammengesetzt.

Kachler[3]) bestätigt früher geäufserte Ansichten und findet Stilben als im Perubalsam vorkommend. Nach ihm hat das Harz vanilleähnlichen Geruch und liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat viel Protocatechusäure.

Delafontaine[4]) hält das Perubalsamöl für ein Gemisch von Zimmtsäure-Benzylester und Zimmtsäure-Zimmtester (Styracin), indem er durch Verseifung Benzylalkohol vom Siedepunkt 205° und Zimmtalkohol vom Siedepunkt 222° erhielt.

Attfield[5]) fand, dafs das aus dem Perubalsambaum (Myroxylon Pereirae) freiwillig ausschwitzende Harz 77,4 % Harz, 17,1 % Gummi (ähnlich dem arabischen Gummi), 1,5 % Holzfaser und 4 % Wasser enthalte, nebst wenig flüchtigem Öl. Das Harz sei unkrystallisierbar und röte schwach Lackmus in alkoholischer Lösung. Demnach sei es verschieden von dem dem Baume entnommenen Balsam, Zimmtsäure könne ihm keine entzogen werden.

Peckolt[6]) untersuchte neben den Früchten, Blättern und dem Holze von Myroxylon Pereirae auch dessen Rinde, und fand als Bestandteile der Rinde zwei ätherische Öle, das eine schwerer als Wasser, das andere leichter als Wasser, ferner Zimmtsäure, eine wohlriechende α-Harzsäure, geruchlose β-Harzsäure, balsamische γ-Harzsäure, zimmtartig riechende δ-Harzsäure, wohlriechendes Weichharz und geruchloses Harz. Er ist der Ansicht, der ölartige Teil komme aus dem Holze, der aromatische aus der Rinde, daher sagt er auch bei der Beschreibung der Rinde, dieselbe sei aromatisch, während Flückiger in seiner Pharmakognosie die Rinde als geruchlos beschreibt.

Flückiger schreibt in seiner Pharmakognosie, III. Auflage 1891, Holz und Rinde des den Perubalsam liefernden Baumes seien nicht aromatisch, der Hauptbestandteil des Balsams sei das Cinnameïn, welches als Zimmtsäure-Benzylester zu betrachten sei. Er vermutet durch das Schwelen der Stämme werde ein Teil des Harzes so verändert, dafs der Balsam dunkelbraune Farbe annehme; ferner bemerkt

---

[3]) Kachler, Ber. 1869, S. 512.

[4]) Delafontaine, Zeitschr. Chem. 1869, S. 156; JB. 1868, S. 567.

[5]) Attfield, Jahresber. Chem. (Kopp u. Will) 1863, S. 557.

[6]) Peckolt, Zeitschr. österr. Apoth.-Verein 17, S. 49; Husemann, Pflanzenstoffe II, Aufl. 2, S. 1065.

derselbe, dafs das Vorkommen freier Säuren im Balsam darauf hindeute, dafs die Ester durch das Schwelen zersetzt würden.

E. Schmidt endlich wies im Perubalsam Vanillin nach.

Infolge dieser Meinungsverschiedenheiten der Autoren sind denn auch in den neuern Handwörterbüchern und Lehrbüchern, inbetreff der Zusammensetzung des Perubalsams und der Rinde, noch die verschiedensten Widersprüche vorhanden. Daher stellte ich mir die Aufgabe, einerseits noch eine gründliche, chemische Untersuchung des Perubalsams vorzunehmen, dabei aber mein Hauptaugenmerk auf den chemischen Charakter des darin enthaltenen Harzes zu richten, andererseits eine chemische und mikroskopische Untersuchung der Rinde von *Myroxylon Pereirae* zu machen, da auch inbetreff der chemischen Bestandteile der Rinde noch Widersprüche in der Litteratur vorhanden sind. Zu diesem Zwecke stellte mir Herr Prof. Tschirch ca. ein Kilo sicher bestimmter Rinde zur Verfügung, die er selbst aus Java mitgebracht hatte, und die aus den Kulturen des botanischen Gartens von Buitenzorg von daselbst kultivierten Bäumen von *Myroxylon Pereirae* stammte.

I. Chemischer Teil.

Chemische Untersuchung des Balsams.

Die früheren Autoren benutzten meistens starke Alkalien, um das Perubalsamöl von dem darin gelösten Harze zu trennen, wobei sich dann letzteres in dem Alkali löste, und somit zwei getrennte Schichten entstanden. Um nun einer wahrscheinlich dabei teilweise eintretenden Verseifung aus dem Wege zu gehen, versuchte ich zuerst mit andern Lösungsmitteln das Harz aus dem Balsam auszuscheiden und benutzte dazu Schwefelkohlenstoff.

1 kg gewöhnlicher, schwarzer Handels-Perubalsam aus dem Hause Siegfried in Zofingen, der nach genauer Prüfung sich als völlig rein und unverfälscht erwies, wurde mit 8 Teilen Schwefelkohlenstoff geschüttelt, die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen schwarzen Harze abgegossen und letzteres wiederholt mit frischen Mengen Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade am Rückflufskühler während etwa 4—5 Tagen digeriert. Die Auszüge, die durch das sich spurenweise im Schwefelkohlenstoff lösende

Harz noch immer schwach gelb gefärbt waren, wurden mit dem ersten Auszug vereinigt und der Schwefelkohlenstoff abgedampft, wobei eine dickflüssige, schmierige Masse zurückblieb. Dieser Rückstand wurde nun mit Äther aufgenommen, worin sich die Hauptmenge mit gelbbrauner Farbe löste, während nur ein kleiner Teil eines braunen Harzes ungelöst zurückblieb. Von diesem wurde die ätherische Flüssigkeit abfiltriert und mit ½proz. Sodalösung geschüttelt, bis sie nicht mehr sauer reagierte. Dabei trat keine Verseifung ein, wie ich mich durch einen Versuch überzeugte. Dann wurde sie von der wässerigen, alkalischen Flüssigkeit getrennt und der Äther abgedampft. Es blieb eine hellbraune, sehr aromatisch riechende Flüssigkeit zurück, die mir aus unreinem Perubalsamöl (Cinnameïn) zu bestehen schien. Um letzteres rein darstellen zu können, sah ich mich leider gezwungen, wie die früheren Autoren, ebenfalls zum Petroläther zu greifen, der bekanntlich den gelösten Körpern sehr hartnäckig anhaftet und nur schwierig durch Erhitzen vollständig zu vertreiben ist. Beim Lösen dieses unreinen Cinnameïns im Petroläther schied sich noch eine kleine Menge Harz aus, von welchem leicht abfiltriert werden konnte. Nach dem Verdampfen des Petroläthers hinterblieb nur mehr ganz schwach gelblich gegefärbtes Cinnameïn, welches durch mehrmaliges Lösen in gewöhnlichem Äther und Verjagen des letztern ganz frei von Petrolähergeruch erhalten werden konnte.

Cinnameïn. Das Cinnameïn, wie die Autoren das Perubalsamöl nannten, weil sie als Hauptbestandteil desselben den Zimmtsäure-Benzylester annahmen, ist zu 62—64 Proz. im Perubalsam enthalten und verleiht diesem seine flüssige, ölige Beschaffenheit. Obschon etwa 30 Proz. Harz beim unverfälschten Perubalsam im Cinnameïn gelöst sind, ist er doch nicht klebrig, harzig anzufühlen, weil das Cinnameïn nur schwer flüchtig ist; diesem gelösten Harz verdankt der Perubalsam seine braune Farbe.

Die physikalischen Eigenschaften des Cinnameïns, sowie sein Verhalten gegen Reagentien sind genügend erforscht und somit richtete ich mein Hauptaugenmerk auf seine chemische Zusammensetzung. Etwa 10 g gut gereinigtes und über Chlorcalcium getrocknetes Cinnameïn wurden im trockenen Kohlensäurestrom unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Bei sehr sorgfältigem Erhitzen

stieg das Thermometer sehr langsam aber ohne Unterbrechung bis gegen 300°, ohne dafs etwas überdestillierte. Zwischen 298—302° destillierte nun fast die ganze Flüssigkeit über und im Fraktionierkölbchen blieb nur wenig einer theerartigen, dickflüssigen Masse zurück, die beim Erkalten ganz fest wurde. Wurde die Temperatur etwas zu rasch gesteigert, oder war der Kohlensäurestrom nicht ganz konstant, so trat sofort stechender Geruch auf und die Flüssigkeit im Fraktionierkölbchen färbte sich dunkelbraun, ein Zeichen, dafs Zersetzung eingetreten war.

Nachdem ich dieses Fraktionieren einige Male mit frischen Mengen Cinnameïn wiederholt hatte, war es mir gelungen, den bei 300° übergehenden Anteil fast farblos und ohne brenzlichen Geruch zu erhalten, dagegen war der Geruch nicht mehr ganz der des ursprünglichen Cinnameïns, sondern mehr honigartig. Die Reaktion war schwach sauer, auch nachdem ich unter vermindertem Drucke destilliert hatte, und es konnten dem Öle durch schwache Alkalilösung Spuren von Zimmtsäure entzogen werden, leicht erkenntlich am auftretenden Benzaldehydgeruch beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat, welche Spuren Zimmtsäure wahrscheinlich durch Zersetzung des Esters entstanden waren und beim Fraktionieren mitgerissen wurden.

Die auf diese Weise gereinigte Fraktion wurde nun mit starker Kalilauge verseift und das resultierende Gemisch mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, um das Alkali zu entfernen, getrocknet und der Aether vorsichtig abgedampft. Es blieb eine farblose Flüssigkeit zurück, die beim Fraktionieren glatt bei 201°—202° (uncorr.) überging. Mit Kaliumpermanganat erhitzt wurde sie zu Benzaldehyd (erkenntlich am charakteristischen Geruche) und durch Chromsäure ohne Kohlensäureentwickelung zu Benzoesäure oxydiert. Diese Eigenschaften stimmen auf den schon früher aus dem Cinnameïn isolierten Benzylalkohol.

Die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure übersättigt, die ausfallende Säure mit Tierkohle entfärbt und umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 121° (uncorr.) und stimmt genau auf den der Benzoesäure, die Kaliumpermanganatreaktion fiel negativ aus, folglich war keine Zimmtsäure beigemischt.

Da die Untersuchung mit der von Kraut übereinstimmte, hielt ich eine Elementaranalyse für überflüssig.

Bei keiner Fraktion konnte ich dagegen eine Spur von freiem Benzylalkohol entdecken, von dem in der Litteratur häufig die Rede ist und welchen auch Kraut bei seinen Untersuchungen erwähnte nach ihm wäre dieser freie Benzylalkohol in einer Fraktion, bei 200° übergehend, vorhanden.

Um nun den theerartigen Rückstand auf einen Gehalt an Zimmtsäure-Benzylester und Styracin zu prüfen, wurde er mit starker Kalilauge verseift und das Verseifungsprodukt mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung hinterliefs nach dem Auswaschen, Trocknen und Abdampfen des Aethers eine kleine Menge Benzylalkohol, der durch seinen Siedepunkt von 202° (unkorr.) und die Benzaldehydreaktion als Benzylalkohol indentifiziert wurde. Sämtliche Flüssigkeit ging nämlich bei 202° über und von einer höher siedenden Fraktion wurde nichts bemerkt; eventuell durch Verseifung von Styracin gebildeter Zimmtalkohol würde erst bei 250° übergegangen sein.

Beim Uebersättigen der von der Aetherlösung getrennten alkalischen wässerigen Flüssigkeit mit Salzsäure fiel eine geringe Menge einer krystallinischen Säure aus, die durch den Schmelzpunkt von 133° und die Benzaldehydreaktion als Zimmtsäure erkannt wurde.

Da es Grimaux[1]) gelungen war, den Zimmtsäure-Benzylester aus seinen Komponenten darzustellen und ihn krystallinisch zu erhalten, versuchte ich ebenfalls denselben aus dem Cinnameïn krystallinisch zu isolieren. Am zweckmäfsigsten erschien mir dazu das Destillieren des Cinnameïns unter vermindertem Drucke und im Kohlensäurestrom. Der Hauptanteil ging bei viel niedrigerer Temperatur über, aber auch bei den zuletzt übergehenden Fraktionen schied sich nichts Krystallinisches aus, nachdem sie einige Zeit an einen kühlen Ort gestellt worden waren, wahrscheinlich weil die Menge des vorhandenen Zimmtsäure-Benzylesters zu gering war und sein Schmelzpunkt sehr niedrig (bei 39°) zu liegen scheint. Um nun noch das Mengenverhältnis der beiden Ester festzustellen, führte ich auf folgende Weise eine annähernd genaue Bestimmung der darin gebundenen Benzoesäure und Zimmtsäure aus.

---

[1]) Grimmaux. Zeitschr. Chem. 1869, 157.

Das Cinnameïn, wie man es aus dem Perubalsam mit Petroläther erhält, wurde mit mäfsig starker, wässeriger Kalilauge verseift. Es wurde absichtlich nicht alkoholische Kalilauge gewählt, obschon bei dieser die Verseifung sehr rasch eintritt, weil Benzylalkohol und Zimmtsäure leicht durch alkoholische Kalilauge angegriffen werden.

Das eine Verseifungsprodukt war wieder wie früher reiner Benzylalkohol ohne Beimischung von Zimmtalkohol, der durch eventuell vorhandenes Styracin gebildet worden wäre.

Das Säuregemisch, welches nach dem Uebersättigen mit Salzsäure ausfiel, wurde mit Äther aufgenommen, derselbe abgedampft, und der Rückstand gut getrocknet. Dann wurde er in absolutem Alkohol gelöst und etwa während 2 Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis die Esterifizierung vollständig schien. Dann wurde die überschüssige Salzsäure nebst dem Alkohol vorsichtig abgedampft, der äufserst angenehm riechende Rückstand mit Äther aufgenommen und diese Ätherlösung mit schwacher Sodalösung geschüttelt, bis sie nicht mehr sauer reagirte; hierauf wurde der Äther abgedampft, die zurückbleibenden Äthylester der beiden Säuren über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Der gröfsere Anteil, etwa drei Viertel ging beim Siedepunkt des Benzoesäureäthylester, bei 212° C., über, dann stieg das Thermometer allmälig, erreichte aber den Siedepunkt des bei 271° C. siedenden Zimmtsäureäthylesters nicht. Erst nach wiederholter Fraktionierung dieses letzten Viertels ging nur 1 Tropfen bei 270° über, während der übrige Teil zwischen 212°—270° C. siedete. Der bei 270° C. übergegangene Tropfen gab, wiederum verseift, mitKaliumpermanganat erhitzt, die für die Zimmtsäure charakteristische Benzaldehydreaktion; der bei 212° C. übergegangene Anteil lieferte nach der Verseifung Benzoesäure vom richtigen Schmelzpunkt von 1°12 C.

Eine andere Portion des ursprünglichen Cinnameïns hatte ich unterdessen während einiger Wochen strenger Winterkälte ausgesetzt mit der Absicht, etwa vorhandenes Styracin oder sonstige krystallinische Körper auskrystallisieren zu lassen. Es schieden sich in der That weifse Flocken aus, die vorsichtig abgeprefst und mit kaltem Alkohol von dem anhängenden flüssigen Cinnameïn befreit und nachher im Exsikkator getrocknet wurden. In Aether

und heissem Alkohol waren sie löslich, aus letzterem Lösungsmittel fielen sie wieder beim Erkalten in Flocken, aber nicht krystallinisch, aus. Der Schmelzpunkt lag bei 80° C., also viel höher als der des Styracins, das Aussehen war wachsartig, so dafs der Gedanke nahe lag, es möchte ein aus dem Korke der Rinde stammendes Wachs sein. Ueberhaupt war der Körper nur in so geringer Menge vorhanden, dafs ich ihn nicht weiter untersuchen konnte.

Da Miller[1]) im Styrax und Lüdy[2]) in der Benzoe den Zimmtsäurephenylpropylester nachgewiesen hatten und diese Drogen dem Perubalsam nicht sehr unähnliche Zusammensetzung haben, so schien es mir wünschenswert, auch im Perubalsam auf diesen Ester zu fahnden. Ich wählte die auch von Lüdy angewendete Methode und destillierte etwa 300 g Cinnameïn mit Wasserdämpfen über, wobei ich durch stetiges Erwärmen des Destillationskolbens eine zu grofse Wasseransammlung verhinderte. Nachdem ich diese Destillation während etwa 3 Wochen fortgesetzt hatte, war alles Cinnameïn mit dem Wasser überdestilliert und im Kolben nichts Beachtenswertes zurückgeblieben, somit war der gesuchte Ester nicht vorhanden.

Untersuchung des Harzes.

Das durch Schwefelkohlenstoff ausgeschiedene Harz wurde, wie anfangs erwähnt, so lange mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, bis es demselben keine saure Reaktion mehr verlieh, d. h. bis alle freie Säure entfernt war. Dann wurde es mit viel Alkohol digeriert, wobei sich der gröfste Teil löste mit Ausnahme von nur einer kleinen Menge theerartiger Substanz, die sich an die Wandungen des Kolbens ansetzte. Da dieselbe nur in geringer Menge vorhanden und zudem in Natronlauge löslich war, schenkte ich ihr weiter keine Beachtung. Sie war wahrscheinlich durch den Schwelungsprozefs des Balsambaumes entstanden. Denn bekanntlich wird der Perubalsam in der Weise gewonnen, dafs die Bäume mit flachen Aexten geklopft werden, bis sich die Rinde teilweise zerfetzt losgelöst hat, diese Stellen sodann mit Pechfackeln angebrannt werden und der Baum nun einige Zeit der Ruhe überlassen wird, worauf der Balsam auszufliefsen beginnt und durch um den Baum gewickelte Lappen aufgesogen wird.

---

[1]) Miller, Ann. Chem. B. 188 S. 201.
[2]) Lüdy, Arch. Pharm. 1893.

Obige alkoholische Harzlösung wurde eingedampft, das Harz in 2proz. Natronlauge gelöst und in diese alkalische Harzlösung Kohlensäure eingeleitet, wobei das Harz sich als hellbraunes, flockiges Pulver wieder ausschied. Dieses wurde ausgewaschen, und um es noch reiner zu erhalten, noch mehrmals in Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure wieder ausgefällt. Wurde die alkalische Lösung rasch mit einem Ueberschufs von Salzsäure ausgeschieden, so fiel das Harz zusammengeballt und infolge dessen natürlich dunkler gefärbt aus. Mit Kohlensäure ausgefällt und getrocknet stellt das Peruresin ein hellbraunes, leichtes, schwach aromatisch riechendes Pulver dar, welches sich leicht in Alkohol, Alkalien, Eisessig, Chloroform und Aceton löst, nicht in Petroläther, nur wenig in Aether. Mit Wasser erwärmt ballt es sich zusammen und schmilzt bei ungefähr 70—80° C. zu einer braunen, klebrigen Masse zusammen, beim Erkalten läfst es sich kneten und in lange Fäden von schokoladenbrauner Farbe ausziehen. Mit Wasser gekocht nimmt das Wasser saure Reaktion an, obschon die Lösung des Harzes in Alkohol vorher vollständig neutral reagierte, und beim völligen Erkalten des Wassers schieden sich kleine, sauer reagierende Kryställchen aus. Es mufste also hier eine Spaltung eingetreten sein und in Berücksichtigung der auch bei anderen Harzen im pharmazeutischen Institut in Bern gemachten Erfahrungen vermutete ich, es hier mit einem Harzester zu thun zu haben.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs das Harz durch Lösen in 2proz. Natronlauge und nachheriges Ausfällen mit Salzsäure gar nicht verseift wird, stellte ich mir, um das umständliche Verfahren mit Schwefelkohlenstoff zu umgehen, gröfsere Mengen Reinharz nach der von Kraut[1]) eingeschlagenen Methode dar.

Perubalsam wurde in viel Aether gelöst, wobei sich etwa 4 Proz. einer braunen, harzigen Substanz ausschieden, die sich an der Luft sofort schwarz färbte und allmählich in eine schwarze, pechartige Masse überging, die ich nicht weiter beachtete. Mit Kaliumpermanganat erhitzt gab sie keinen Benzaldehydgeruch, während dieser beim Reinharz deutlich auftrat; wahrscheinlich war es dieselbe Substanz, wie ich sie nach der früheren Methode erhalten hatte. Sie mag wohl durch den Schwelungsprozefs entstanden sein.

1) Kraut, Berl. Ber. 2, 180.

Die ätherische Lösung wurde dann mit 2 proz. Natronlauge geschüttelt, in welcher sich das Harz löste, während das Cinnameïn im Aether gelöst blieb: bei Anwendung von viel Aether trennten sich beide Lösungen deutlich in 2 Schichten. Die alkalische Harzlösung wurde dann mit Salzsäure übersättigt, wobei sich das Harz mit dem im Perubalsam frei vorkommenden Säuren ausschied. Das Harz wurde sodann mit warmem Wasser solange ausgewaschen, bis letzteres keine saure Reaktion mehr zeigte, hierauf in 10—15 proz. Natronlauge gelöst und durch tagelanges Kochen verseift. Trotzdem alle 2 Tage etwa das Harz mit Salzsäure ausgefällt, von der frei gewordenen, krystallinischen Säure befreit und sodann mit frischer Natronlauge weiter verseift wurde, dauerte eine vollständige Verseifung 1—2 Wochen. Hierbei schieden sich einerseits immer frische Mengen einer krystallinischen Säure aus, andererseits war bei jedem Ausfällen das Harz heller gefärbt, ballte sich immer weniger zusammen, und war schliefslich nach der vollständigen Verseifung sandig pulverig anzufühlen und auch in kochendem Wasser nicht mehr zusammenschmelzend. In Natronlauge gelöst gab es mit Kaliumpermanganat erhitzt keinen Benzaldehydgeruch mehr, während dieser beim unverseiften Harz deutlich auftrat. Zur Ermittlung der an das Harz gebundenen Säure hatte ich dieselbe nach jeder Ausfällung sorgfältig auf einem Filter gesammelt, sowie auch das vom Harz jeweilen abfiltrierte Wasser und Waschwasser. Letzteres wurde alkalisch gemacht, bis auf die Hälfte eingedampft, die krystallinische Säure wieder durch Salzsäure ausgeschieden und mit der früher erhaltenen vereinigt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Wasser und Entfärben mit Tierkohle erhielt ich sie endlich in blendend weifsen Krystallnädelchen, die mit Kaliumpermanganat erhitzt deutlichen Benzaldehydgeruch entwickelten und den der Zimmtsäure entsprechenden Schmelzpunkt von 133° C zeigten.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1280 g Substanz gaben 0,3410 g CO_2 und 0,0642 g H_2O

	berechnet für $C_9H_8O_2$	gefunden
C	72,9 Proz.	72,6 Proz.
H	5,4 Proz.	5,5 Proz.

Die durch Verseifung des Harzes erhaltene Säure erwies sich somit als Zimmtsäure.

Fortsetzung im 2. Heft.

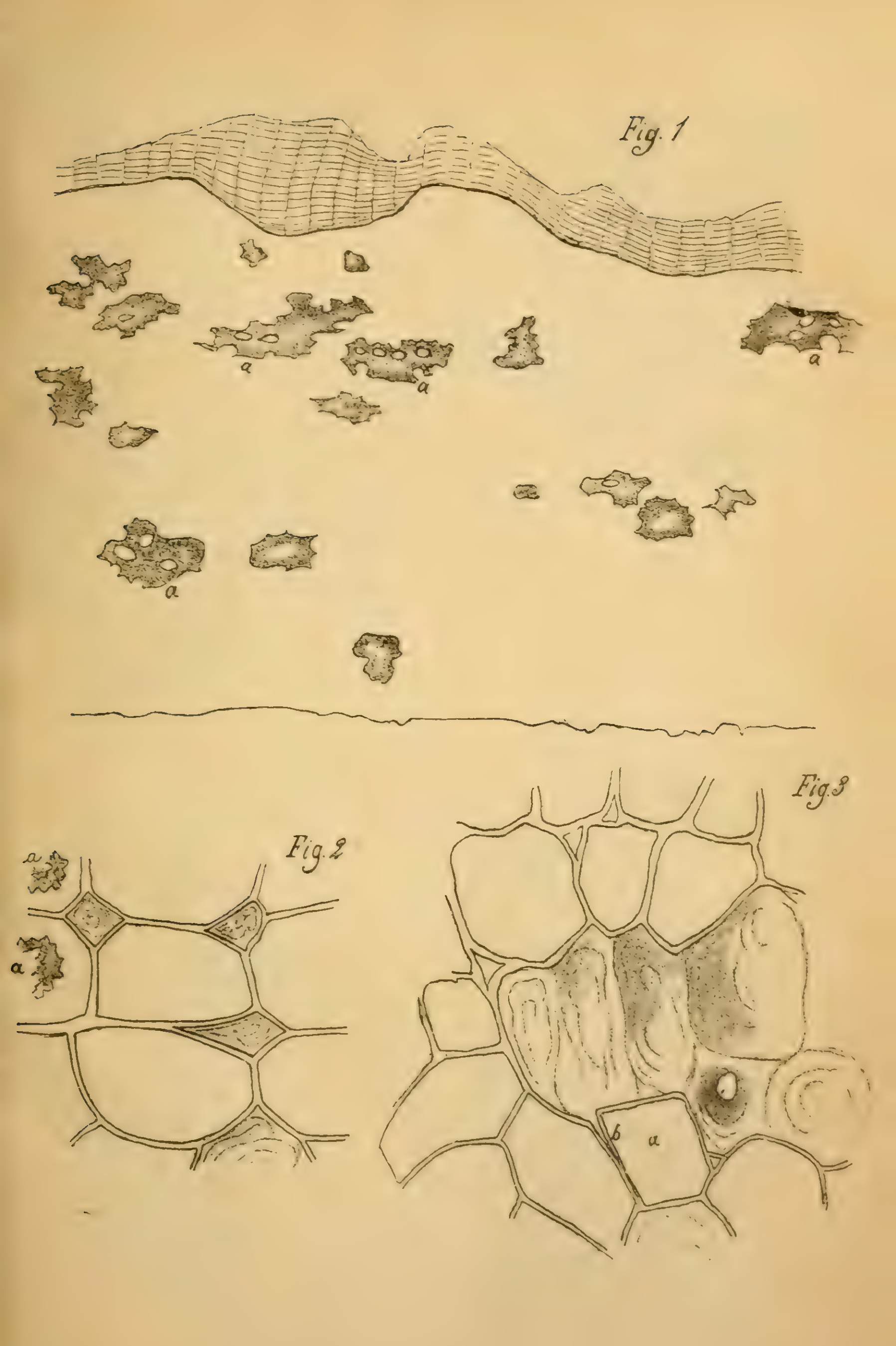


Fig. 1
a
a
a
a
Fig. 2
a
a
Fig. 3
b
a



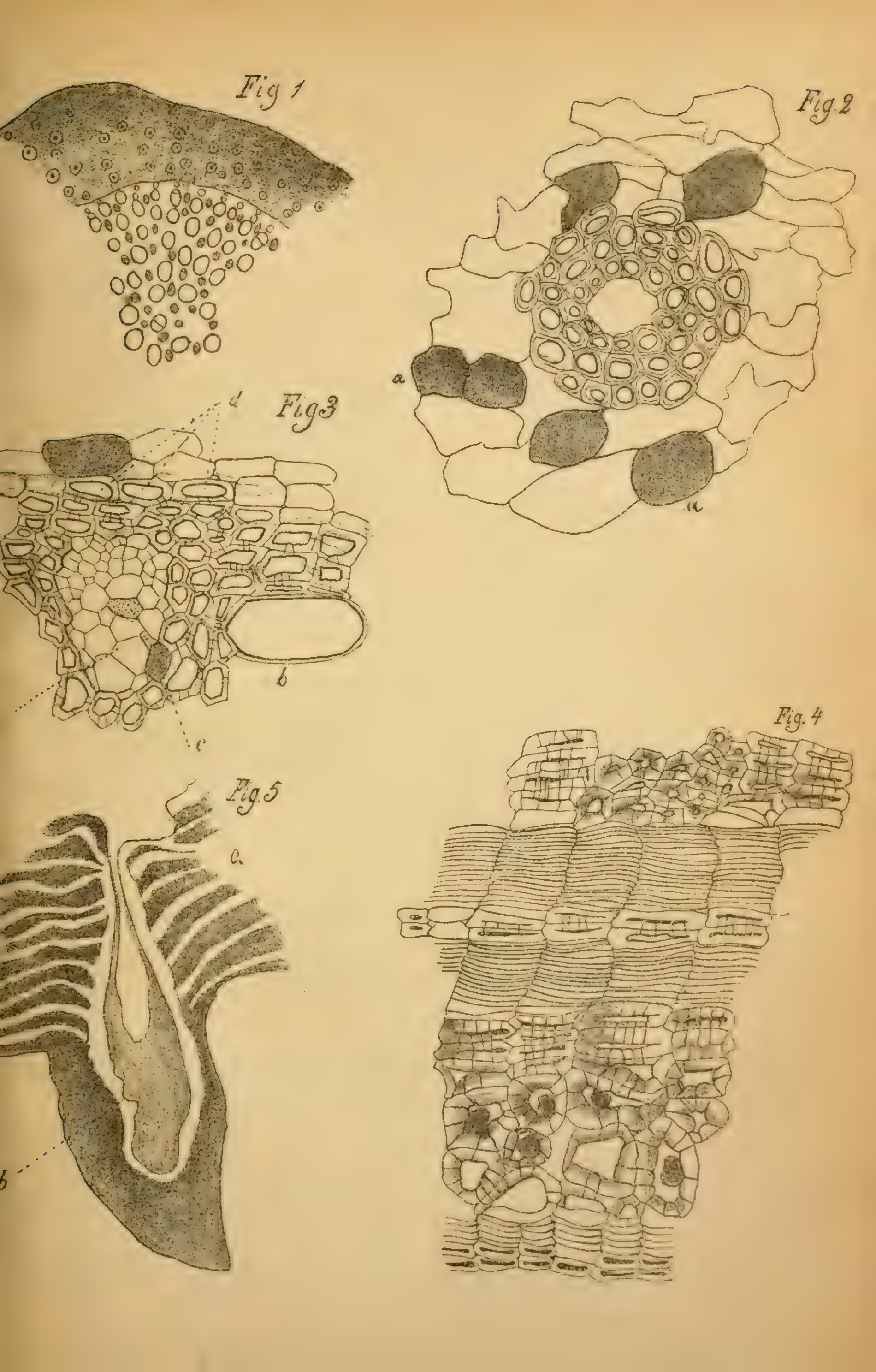


Fig. 1
Fig. 2
a
a
Fig 3
d
b
c
Fig. 4
Fig. 5
a
b



INHALT.

Eingegangene Beiträge.

C. Dreser, Über ein Additionsproduct des Pyridins mit Monochloraceton.

H. Sandlund, Über den Nachweis des Jods im Harn.

G. Nothnagel, Über das Cholin und verwandte Verbindungen, mit besonderer Berücksichtigung des Muscarins.

(Geschlossen den 20. März 1894.)

Da ich neben der Zimmtsäure noch Benzoesäure vermutete, dampfte ich die Mutterlauge noch weiter ein, bis ich nach wiederholtem Eindampfen derselben und Ausfällen der Säure in der That eine krystallinische Säure erhielt, die die Zimmtsäurereaktion nicht gab. Diese wurde alsdann in Aether aufgenommen, derselbe abgedampft, die zurückbleibende Säure getrocknet und zwischen zwei Uhrgläsern sublimiert. Sie zeigte den der Benzoesäure entsprechenden Schmelzpunkt von 121 ° C. Die Elementaranalyse ergab:

0,1916 g Substanz gaben 0,4848 g CO_2 und 0,0825 H_2O

	berechnet für $C_7H_6O_2$	gefunden
C	68,85 Proz.	68,9 Proz.
H	4,9 Proz.	4,7 Proz.

Die Zahlen stimmen auf die Formel der Benzoesäure.

Ihre Menge war sehr gering im Gegensatz zu der weit vorherrschenden Zimmtsäure.

Auf diese Weise war es mir also gelungen, aus dem neutralen Harze des Perubalsams durch anhaltendes Kochen 2 Säuren abzuspalten; dabei hatten sich auch, wie schon erwähnt, das Aussehen und die Eigenschaft des Harzes geändert, so dafs der Gedanke nahe lag, dafs ich es bei diesem Verseifungsprodukt wie bei der Benzoe mit einem Harzalkohol zu thun hätte, welchen Harzalkoholen Tschirch[11]) den Namen Resinole gegeben hat.

Zuerst stellte ich mir nun gröfsere Mengen davon dar, indem ich das wochenlange Verseifen in der Weise umging, dafs ich in die Lösung des ursprünglichen Harzes in konz. Natronlauge gespannte Wasserdämpfe einleitete, wobei nach 2—3 Tagen die Verseifung eine vollständige war. Nun führte ich mit meinem verseiften Harze die Lüdy'schen Benzoresinol- und Resinotannolreaktionen aus. Die erstere besteht darin, dafs das Harz in verdünnter Kalilauge gelöst und sodann mit ganz konz. Kalilauge versetzt wird, wobei ein amorpher Niederschlag ausfallen soll, der bei längerem Kochen krystallinisch wird.

Eine weitere Reaktion auf Benzoresinol besteht darin, dafs das verseifte Harz in Alkohol gelöst, mit der 10fachen Menge frisch bereiteter Kalkmilch versetzt und sodann das Gemisch auf dem Wasserbade unter Umrühren bis zur staubigen Trockne eingedampft

[11]) Tschirch Pringsheim's Jahrb. B.XXV. H. 3, und dieses Archiv 1893.

wird. Der fein pulverisierte Rückstand wird hierauf am Rückflufskühler mit Alkohol gekocht, derselbe abfiltriert und das Filtrat in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei sich ein weifser flockiger Niederschlag von Benzoresinol ausscheiden soll. Beide Benzoresinolreaktionen fielen bei meinem Harzalkohol negativ aus, nicht aber die Resinotannolreaktion. Diese besteht darin, dafs das Resinotannol in alkoholischer Lösung durch alkoholische Kalilauge als brauner Niederschlag ausgefällt wird, welcher an der Luft sich unter Wasseraufnahme schwarz färbt und allmälig zerfliefst, wobei sich durch die Kohlensäure der Luft wieder freies Resinotannol abspaltet. Diese Eigenschaften hatte mein Harz in vollstem Mafse, sodafs es mir gelang durch wiederholtes Ausfällen, Eindampfen, Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit alkoholischem Kali das Harz fast quantitativ in diese Verbindung überzuführen. Diese Kaliumverbindung ist leicht löslich in Wasser und durch Säure wird das ursprüngliche Harz wieder abgespalten. Die übrigen Eigenschaften, sowie die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Resinotannols aus Benzoe ziemlich ähnlich, aber doch nicht ganz übereinstimmend; auch ist die elementare Zusammensetzung, wie wir sehen werden, eine andere, daher gab ich meinem Körper den Namen Peruresinotannol.

Peruresinotannol.

Seine Eigenschaften sind folgende: Hellbraunes, leichtes, geruchloses Pulver, beim Reiben nur unbedeutend elektrisch, neutral reagierend. In Wasser sinkt es zu Boden und schmilzt beim Erwärmen des Wassers nicht zusammen, auch nicht in kochendem Wasser. Mit brauner Farbe ist es löslich in verdünnten und konzentrierten Alkalien, Alkalicarbonaten, in Aceton, Eisessig und Alkohol, bei starkem Verdünnen mit Wasser fällt es aus den beiden letztern Lösungsmitteln wieder aus. Spurenweise ist es löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther, gar nicht in Petroläther. Bei schwachem Erwärmen ist es löslich in Cinnameïn, und zwar mit brauner Farbe, durch Alkohol wird es aus dieser Lösung nicht ausgeschieden, wohl aber durch Äther. Aus keinem seiner Lösungsmittel, Eisessig, Aceton, Alkohol konnte es krystallisiert erhalten werden. In alkoholischer Lösung wird es, wie schon erwähnt,

durch alkoholisches Kali als amorphe, leicht wasserlösliche Kaliumverbindung ausgeschieden. In konz. Schwefelsäure ist es mit tief rotbrauner Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich beim Erwärmen weinrote Flocken aus, welche von Äther nicht aufgenommen werden. Diese Lösung in konz. Schwefelsäure wurde auf ihr spektralanalytisches Verhalten nach der Versuchsanordnung, die von Tschirch[1]) angegeben wurde, und mit dem dort abgebildeten Apparate geprüft. Dünne Schichten einer Lösung von Peruresinotannol in konz. Schwefelsäure absorbieren Violett und Blau bis zur Wellenlänge $\lambda = 450\ \mu$; bei Vergröfserung der Schichtendicke erscheint ein undeutlich begrenztes, breites Band ungefähr zwischen $\lambda = 550$ bis $\lambda = 500\ \mu$, welches sehr bald mit der Endabsorption des Blau zusammenfliefst. Bei dieser Schichtendicke wird Rot, Gelb und Grün zwischen $\lambda = 700$ und $550\ \mu$ durchgelassen, Blau zwischen $\lambda = 500—460\ \mu$ nur sehr schwach. Bei weiterer Erhöhung der Schichtendicke rückt die Endabsorption bis $\lambda = 480\ \mu$, und das Band verschmilzt vollständig damit. Dicke Schichten lassen nur Rot zwischen $\lambda = 610$ bis $560\ \mu$ durch. Jedenfalls ist ein deutliches Band zwischen $\lambda = 600$ bis $680\ \mu$ nicht anzunehmen, wenn schon Andeutungen davon vorhanden sind. Nach dem Verdünnen mit wenig Wasser erhält man eine mattrote Lösung, die, spektralanalytisch geprüft, deutliche Bänder nicht erkennen läfst.

Vermischt man eine Lösung von Peruresinotannol in Aceton mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so wird die gelbliche Lösung rötlich-braun, und die im durchfallenden Lichte rot erscheinende Lösung zeigt nunmehr ein undeutliches, mattes Band bei der Linie D.

In konz. Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Stickoxyddämpfen zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Mit konz. Salzsäure färbt es sich glänzend schwarz, eine Eigenschaft, die es mit den Eichenphlobaphenen[2]) teilt. Ebenso weisen die folgenden Reaktionen auf seine Gerbstoffnatur hin. Mit Eisenchlorid entsteht in der alkoholischen Lösung, die bis zur eintretenden Trübung mit Wasser versetzt ist, ein rotbrauner Niederschlag, mit Bleiessig ein schmutzig gelb-weifser Niederschlag und mit Kalium-

[1]) Tschirch, Archiv d. Pharm. 1884, S. 136.
[2]) Böttinger, Ann. Chem. 202, 278.

bichromat ein braun-gelber. Beim Erhitzen sintert es zusammen und zersetzt sich allmälig, sodafs von einer Schmelzpunktbestimmung nicht die Rede sein kann.

Obige Reaktion mit Bleiessig benutzte ich, um das Peruresinotannol analysenrein zu erhalten. Es wurde in Alkohol gelöst und mit Bleiacetatlösung versetzt, der entstandene Niederschlag ausgewaschen und noch feucht in Alkohol suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurde vom schwarzen Schwefelblei abfiltriert, das braune Filtrat mit viel Wasser und Salzsäure versetzt und der Alkohol abgedampft. Das ausgeschiedene Harz wurde sodann solange in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure ausgefällt, bis es nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Platinblech geglüht, keinen Rückstand mehr hinterliefs. Mit metallischem Natrium geglüht, konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden.

I. 0,2912 g Substanz über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,7362 g CO_2 und 0,1682 g H_2O

II. 0,3144 g derselben Substanz gaben 0,7858 g CO_2 und 0,1782 g H_2O

III. 0,2970 g Substanz bei 110° getrocknet gaben 0,7422 g CO_2 und 0,1676 g H_2O

IV. 0,3182 g Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,7950 g CO_2 und 0,1788 g H_2O

V. 0,2882 g Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,7292 g CO_2 und 0,1630 g H_2O

VI. 0,3027 g Substanz bei 130° getrocknet gaben 0,7610 g CO_2 und 0,1706 g H_2O

Gefunden:

	I	II	III	IV	V	VI
C =	68,82 %	68,16 %	68,14 %	68,13 %	68,97 %	68,5 %
H =	6,42 %	6,29 %	6,26 %	6,22 %	6,28 %	6,24 %

Berechnet für $C_{18} H_{20} O_5$

C = 68,3 %

H = 6,3 %

Aus diesen Zahlen wurde für das Peruresinstannol die Formel $C_{18} H_{20} O_5$ berechnet.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode auszuführen, war nicht möglich, da sich Peruresinotannol sowohl in Eisessig als in geschmolzenem Phenol mit tief rotbrauner Farbe löst und dadurch ein genaues Beobachten des Erstarrungspunktes verhindert wird.

Peruresinotannolkaliumverbindung. Peruresinotannol wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge versetzt, die ausgeschiedene Kaliumverbindung wurde möglichst bei Luftabschlufs solange mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis derselbe ungefärbt abflofs und keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Sodann wurde der Niederschlag bei sehr gelinder Wärme getrocknet und in einen Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk gebracht. Die Eigenschaften dieser Kaliumverbindung habe ich schon oben geschildert.

Behufs der Kaliumbestimmung wurde die Verbindung in einer Platinschaale sorgfältig verascht, das Kali mit reinem Ammonsulfat in Kaliumsulfat übergeführt und als solches gewogen.

I. 1,1208 g Substanz, bei 130° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet, ergaben 0,2795 g K_2SO_4

II. 1,9618 g derselben Substanz ergaben 0,4935 g K_2SO_4

III. 1,4220 g derselben Substanz ergaben 0,3449 g K_2SO_4

	Gefunden			Berechnet für die Formel
	I	II	III	$C_{18}H_{19}O_5K$
K =	11,18 %	11,3 %	10,8 %	11 %

Die Menge des gefundenen Kaliums stimmt auf eine Monokaliumverbindung.

Um nun noch einen etwaigen Wassergehalt zu bestimmen, wurde frisch bereitetes Peruresinotannolkalium bei 105° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Es konnte keine Gewichtsabnahme konstatiert werden, somit käme dem Peruresinotannolkalium die Formel $C_{18}H_{19}O_5K$ zu.

Acetylierung des Peruresinotannols. Zuerst wurde dasselbe in Eisessig gelöst und einen Tag lang am Rückflufskühler erhitzt, und sodann in kaltes Wasser ausgegossen. Der ausgeschiedene Körper schien in seinen physikalischen Eigenschaften verändert zu sein, indem er nur noch teilweise in Alkohol löslich war. Um eine vollständigere Acetylierung zu erreichen, wurde Peruresinotannol in Essigsäureanhydrid gelöst und im zugeschmolzenen Glasrohr während 48 Stunden auf 150° C erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck bemerkbar und die braunrote Flüssigkeit schien keinerlei Veränderung erlitten zu haben. Beim Ausgiefsen in Alkohol aber schied sich die Harzverbindung als hellgelb gefärbtes Pulver aus und die überstehende Flüssigkeit war nur mehr schwach

gelblich gefärbt. Die erhaltene Verbindung wurde nun mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen, bis keine Essigsäure mehr nachzuweisen war, und getrocknet.

Ihre Farbe ist heller als die des freien Peruresinotannols und sie ist völlig unlöslich geworden in kaltem und heifsem Alkohol, sowie in kalter Natronlauge. Leicht löslich ist die Acetylverbindung in Aceton, Chloroform und Eisessig, allmälig in heifser Natronlauge, wobei nach längerem Kochen Verseifung eintritt. Nach vollständiger Verseifung konnten einerseits Essigsäure durch die gewöhnlichen Reaktionen (Kakodylreaktion, Essigätherreaktion) und andererseits das ursprüngliche Peruresinotannol als Verseifungsprodukte nachgewiesen werden. Aus keinem seiner Lösungsmittel, Aceton, Chloroform, Eisessig, konnte das Acetylderivat krystallisiert erhalten werden. Mit konz. Salzsäure giebt es die schwarze Färbung nicht, d. h. die Gerbstoffnatur des Peruresinotannols ist durch den Eintritt der Acetylgruppe masquiert.

Die Elementaranalyse der vorsichtig getrockneten Substanz, im Sauerstoffstrome ausgeführt, ergab folgende Zahlen:

I. 0,2254 g Substanz gaben 0,5560 g CO_2 und 0,1247 g H_2O
II. 0,2976 g Substanz gaben 0,7332 g CO_2 und 0,1590 g H_2O

	Gefunden:		Berechnet für die Formel
	I	II	$C_{18}H_{19}O_5CH_3CO$
C =	67,25 %	67,14 %	C = 67,03 %
H =	6,12 %	5,95 %	H = 6,15 %

Die erhaltenen Prozentzahlen stimmen auf eine Monoacetylverbindung von der Formel $C_{18}H_{19}O_5CH_3CO$.

Benzoylierung des Peruresinotannols. Dasselbe wurde in Aether suspendiert, in welchem eine genügende Menge Benzoesäure gelöst war, und einige Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Der Aether färbte sich allmälig braun, indem sich das Harz darin zu lösen anfing. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb eine braun-schwarz gefärbte, aromatisch riechende Masse zurück, die auf keinerlei Weise frei von überschüssiger Benzoesäure erhalten werden konnte, indem wahrscheinlich an der Luft teilweise Rückwärtsverseifung eintrat. Ich versuchte es daher mit einer andern Methode. Peruresinotannol wurde in etwa 15 proz. Natronlauge gelöst und diese Lösuung vorsichtig mit einem ganz kleinen Ueberschufs von Benzoylchlorid versetzt, sodafs das Gemisch eben-

schwach sauer reagierte. Es fiel ein hellgelbes Pulver aus, welches in Bezug auf seine Farbe und die physikalischen Eigenschaften sehr dem Acetylderivat glich. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz analoge, indem sich dieses Derivat im Gegensatz zum Peruresinotannol nicht in kaltem oder heifsem Alkohol löst, ebensowenig in kalter Natronlauge und Ammoniak. In Aceton, Chloroform, Cinnameïn und in heifser Natronlauge ist es löslich, spurenweise auch in Aether. Durch Auswaschen mit Alkohol und nachher mit Wasser konnte es leicht frei von Benzoylchlorid und aschefrei erhalten werden. Das Trocknen mufs sehr sorgfältig geschehen, da es sich schon bei 80° C teilweise zersetzt unter Abspaltung von freier Säure.

Die Elementaranalyse, im Sauerstoffstrom ausgeführt, ergab folgende Zahlen:

I. 0,2352 g Substanz, sorgfältig getrocknet, ergaben 0,6130 g CO_2 und 0,1140 g H_2O

II. 0,2504 g derselben Substanz ergaben 0,6623 g CO_2 und 0,1245 g H_2O

Gefunden:			Berechnet für die Formel
	I	II	$C_{18}H_{19}O_5C_6H_5CO$
C =	71,04 %	72,1 %	C = 71,4 %
H =	5,51 %	5,5 %	H = 5,7 %

Die erhaltenen Prozentzahlen stimmen auf eine Monobenzoylverbindung von der Formel $C_{18}H_{19}O_5C_6H_5CO$.

Krystallisiert konnte das Benzoylderivat aus seiner Lösung in Aceton und Chloroform nicht erhalten werden; mit konz. Salzsäure zeigt es nicht die glänzend schwarze Färbung wie das Peruresinotannol, d. h. der Gerbstoffcharakter wird auch durch den Eintritt der Benzoylgruppe maskiert. Durch Verseifung erhielt ich wieder die beiden Komponenten, Peruresinotannol und Benzoesäure vom Schmelzpunkt von 121° C.

Cinnamylderivat. Es schien mir interessant, auch ein Cinnamylderivat darzustellen behufs Vergleichung mit dem ursprünglichen, im Perubalsam vorkommenden Harze. Da die Darstellung des reinen Cinnamylchlorids eine sehr umständliche ist, stellte ich mir ein unreines Cinnamylchlorid in der Weise dar, dafs ich Phosphorpentachlorid und Zimmtsäure aufeinander einwirken liefs, wobei sich die beiden Substanzen zu einer sauren, an der Luft rauchenden Flüssigkeit vereinigten. Mit diesem unreinen Cinnamylchlorid ver-

setzte ich eine Lösung von Peruresinotannol in 15 prozent. Natronlauge analog der Darstellungsweise des Benzoylderivats, jedoch vermied ich sorgfältig einen Ueberschufs von Cinnamylchlorid, da sonst durch die saure Flüssigkeit auch unverändertes Peruresinotannol ausgeschieden wurde. Es gelang mir, aut diese Weise ein hellgelbes Pulver auszufällen, welches nicht mehr dieselben Eigenschaften hatte wie das Peruresinotannol. Es ist nur langsam und nur in sehr viel Alkohol und Äther löslich, teilweise in Aceton und in kalter Natronlauge, völlig löslich in Chloroform. Zur Reinigung wurde es in Chloroform gelöst und mit Petroläther ausgefällt und sodann mit Ammoniak, in welchem es völlig unlöslich ist, ausgewaschen, bis es keine saure Reaktion mehr zeigte. Doch gelang es mir nicht, trotz wiederholten, sorgfältigen Auswaschens, ein aschefreies Produkt zu erhalten, daher mufste ich auf eine Elementaranalyse verzichten. Durch Verseifung erhielt ich wieder Peruresinotannol und Zimmtsäure vom Schmelzpunkt von 133° C., ein Beweis, dafs Zimmtsäure in das Molekül eingetreten war.

Indem es mir nun gelungen ist, Acetyl-, Benzoyl- und Cinnamylgruppen in das Peruresinotannol einzuführen, so wäre das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in demselben bewiesen, folglich auch seine Alkoholnatur und die Esternatur des unverseiften, ursprünglichen Perubalsamharzes, da dasselbe ja durch Verseifung in den Alkohol Peruresinotannol und in Zimmtsäure neben Spuren von Benzoesäure gespalten wird.

Da nach meinen Analysen einerseits nur 1 Sauerstoffatom als Hydroxylgruppe vorhanden sein kann, andererseits das Vorhandensein einer Carboxylgruppe wegen der neutralen Reaktion des Peruresinotannols zum mindesten nicht wahrscheinlich ist, so war es von Interesse, auf das Vorhandensein einer Aldehyd- oder Ketongruppe zu prüfen.

Verhalten gegen Hydroxylaminchlorhydrat. Peruresinotannol wurde in genügender Menge Alkohol gelöst und mit Hydroxylaminchlorhydrat einige Stunden am Rückflufskühler gekocht unter Zugabe von etwas Natronlauge. Dann wurde das Gemisch in Wasser ausgegossen, der ausfallende braune Niederschlag gut ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Das

Produkt erwies sich als stickstofffrei, somit hatte keine Oximbildung stattgefunden.

Bromierungsversuch des Peruresinotannols. Dasselbe wurde in konz. Essigsäure gelöst und tropfenweise Brom zugefügt. Zuerst schieden sich dunkelgefärbte Flocken aus, die sich nach weiterem Zusatz von Brom wieder zu einer tief rotbraunen Flüssigkeit lösten; dabei erwärmte sich das Gemisch auf etwa 60° C. und es entwickelten sich Dämpfe von Bromwasserstoff. Es wurde nun noch soviel Brom zugefügt, bis nach gehörigem Schütteln die Bromdämpfe über der Flüssigkeit nicht mehr absorbiert wurden. Dann wurde das Ganze auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heifsem Alkohol aufgenommen und in Wasser ausgegossen. Es schied sich ein braunroter Niederschlag aus, der gut ausgewaschen und getrocknet ein braunrotes Pulver bildet, in welchem sich nach dem Glühen mit Kalk durch Silbernitrat ein starker Bromgehalt nachweisen liefs. Dieses Bromderivat ist löslich in Alkohol, teilweise in Aether und Chloroform. Ein krystallisiertes oder einheitliches Produkt mit konstantem Bromgehalt gelang mir nicht zu erhalten.

Verhalten von Peruresinotannol gegen konz. Salpetersäure. Peruresinotannol wurde in einer Schale mit 30 proz. Salpetersäure übergossen und schwach erwärmt, wobei sich Ströme von Stickstoffoxyden entwickelten, während das Harz sich braunschwarz färbte und nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade sich schliefslich zu einer braungelben Flüssigkeit löste. Diese wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, worin er sich leicht löste, sodann wieder eingedampft und dieses mehrmals wiederholt, bis alle freie Salpetersäure abgedampft war. Dann wurde der gelbbraune Rückstand in wenig Wasser gelöst und zur Krystallisation gestellt. Bald hatten sich ziemlich grofse Krystalle ausgeschieden, die von der Mutterlauge getrennt und umkrystallisiert wurden. Nach dem Entfärben mit Tierkohle wurden sie ganz farblos erhalten und erwiesen sich durch die bekannten Reaktionen als Oxalsäure. In Wasser gelöst und mit Essigsäure angesäuert fiel durch Chlorcalcium der charakteristische, weifse Niederschlag von Calciumoxalat aus; einige Krystalle in einem Probierröhrchen mit konz. Schwefelsäure erhitzt, entwickelten Kohlen-

säure, die sich durch ihre Eigenschaft, Kalkwasser zu trüben, verrieth.

Die Mutterlauge war intensiv gelb gefärbt und hatte stark bitteren Geschmack, Wolle und Seide wurden dauernd gelb gefärbt. In wenig Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und mit einer konz. Cyankaliumlösung versetzt, entstand eine dunkelrote Färbung und beim Erkalten schieden sich braunrote Schuppen aus. Diese Eigenschaften und Reaktionen der Mutterlauge weisen auf einen Gehalt an Pikrinsäure hin.

Da offenbar, wie die der Bildung von Oxalsäure zeigt, die Oxydation eine zu energische war, so wiederholte ich den Versuch, indem schwächere Salpetersäure verwendete. Dabei war die Reaktion weniger heftig und es bildete sich keine Oxalsäure mehr, sondern das Peruresinotannol wurde in Pikrinsäure übergeführt, die in gelben Kryställchen von bitterem Geschmack und den obigen Eigenschaften erhalten wurde.

Vanillinnachweis im Perubalsam.

Perubalsam wurde in Aether gelöst und, wie schon bei der Darstellung des Harzes geschildert, mit viel verdünnter Natronlauge geschüttelt. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde das Harz und ein Teil der frei vorkommenden Säure durch Salzsäure ausgeschieden, die schwach saure Lauge an einen kühlen Ort gestellt, um möglichst die freie Säure auskrystallisieren zu lassen. Dann wurde von den Krystallen abfiltriert und die Flüssigkeit mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge wurden sodann anhaltend und wiederholt mit einer konz. wässerigen Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt und die Sulfitlaugen mit einem Gemisch von 3 Volumteilen konz. Schwefelsäure und 5 Volumteilen Wasser versetzt. Nachdem die Entwickelung von schwefliger Säure nachgelassen hatte, wurde noch schwach erwärmt, um letztere vollständig auszureiben, und nach dem völligen Erkalten der sauren Laugen wurden diese wiederholt mit Aether anhaltend ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein geringer, gelbgefärbter Rückstand zurück, aus welchem durch Sublimation zwischen 2 Uhrgläsern prachtvolle Büschelchen von Krystallnädelchen erhalten wurden, die sich durch die Farbenreaktionen mit Pyrogallol und Salzsäure, mit Phloro-

glucin und Salzsäure, ferner durch den Schmelzpunkt von 74° C., sowie durch den chrakteristischen Geruch als Vanillin erwiesen. Vanillin war schon von E. Schmidt[1]) im Perubalsam nachgewiesen worden war. Der Prozentgehalt an Vanillin betrug 0,046—0,05 Proz.

Freie Säure des Perubalsams.

Als frei im Perubalsam vorkommend wird gewöhnlich Zimmtsäure angegeben. Da es mir von einigem Interesse schien, zu untersuchen, ob neben Zimmtsäure auch Benzoesäure frei vorkomme, so schüttelte ich Perubalsam so lange wiederholt mit Wasser von etwa 40° C. aus, bis die letzten Portionen keine saure Reaktion mehr zeigten. Dann wurden diese Auszüge vereinigt, alkalisch gemacht, auf ein geringes Volumen eingedampft und die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Die ausgeschiedene krystallinische Säure wurde durch Umkrystallisieren gereinigt und durch die Benzaldehydreaktion, sowie durch ihren Schmelzpunkt von 133° C. als reine Zimmtsäure erkannt Auch in der eingedampften Mutterlauge konnte keine Benzoesäure gefunden werden, indem auch die zuletzt ausgeschiedenen Anteile der Säure die Benzaldehydreaktion und den Schmelzpunkt der reinen Zimmtsäure zeigten.

Anschliefsend an diese Untersuchungen möchte ich nun noch einen Vorschlag machen, der für die praktische Prüfung des Perubalsams auf fremde Beimischungen nicht ganz ohne Bedeutung sein dürfte. Bekanntlich wurden in neuerer Zeit von M. v. Schmidt, Erban, Mills, Kremel, E. Dietrich und Beckurts & Brüche die Säure-Ester-, Verseifungs- und Jodzahlen versuchsweise für die Prüfung der Balsame und Harze verwendet. Die von den verschiedenen Autoren gefundenen Zahlen stimmen aber nicht überein, wie nachfolgende Zahlen beweisen mögen, die ich aus den Helfenberger Annalen von 1887—1891 ausgezogen habe.

Perubalsam.

Helfenberg	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1887	30,8	223,6	254,4
1888	44,8	182	226,8
1890	61,8	159,6	221,4
1891	56	170,8	226,8
Kremel	40,4—49,0	181—199	230—240

[1]) E. Schmidt, Jahresber. Chem. 1885, S. 324.

Auch Th. Wimmel[1]) bestimmte diese Zahlen bei drei verschiedenen Handelssorten Perubalsam und fand erstere ebenfalls nicht mit einander übereinstimmend. Er fand:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Probe No. I	64,6	183	247,6
Probe No. II	70	188	258
Probe No. III	70,4	169	239,4

Was die freie Säure (Säurezahl) anbetrifft, so mag deren Prozentgehalt ziemlich schwanken, da man die Darstellungsweise des Balsams in Berücksichtigung ziehen mufs, welche bekanntlich ziemlich variirt, indem der Balsam gewöhnlich mit Wasser ausgekocht wird, und das Wasser nun bald weggegossen, bald eingedampft und der Rückstand dem Balsam beigemischt wird. Was die Ester- und Verseifungszahlen anbetrifft, so dürften einheitlichere Zahlen erhalten werden, wenn man berücksichtigt, dafs das Harz ebenfalls ein Ester ist, und zwar ein schwer verseifbarer. Jedenfalls sollte die Verseifung eine einheitlichere sein, und zwar sollte sie einerseits verlängert, andererseits sollte mit stärkeren Alkalien operiert werden, als dies bei den üblichen Verfahren der Fall ist.

Da es aber beim Perubalsam von Wichtigkeit ist, das Verhältnis vom flüssigen Ester zum Harzester zu kennen (Beimischungen von fremden Harz oder Verdünnungsflüssigkeiten sind nicht selten), so möchte ich vorschlagen, auf bereits erwähnte Weise (Lösen des Balsams in Aether und Ausschütteln mit Alkali) das Cinnameïn und das Harz zu trennen, und auf schon beschriebene Weise beide Substanzen zu reinigen. In den meisten Fällen würde eine gewichtsanalytische Bestimmung genügen, sollte aber das Gewichtsverhältnis der beiden Substanzen zu einander ein ungewöhnliches sein, so wäre eine getrennte Verseifung von beiden Substanzen zu machen, wobei man beim Harz dasselbe in alkalischer Lösung mit gespannten Wasserdämpfen verseifen könnte.

Die Säurezahl könnte alsdann wie gewöhnlich durch direktes Titrieren ermittelt werden.

[1]) Wimmel, Geschäftsber. v. Caesar & Loretz, Halle a. S.

Chemische Untersuchung der Rinde von *Myroxylon Pereirae.*

Den zweiten Teil meiner Aufgabe bildete die Frage, ob die Inhaltsbestandteile des Perubalsams in der unangeschnittenen und ungeschweelten Rinde des Balsambaumes schon vorgebildet seien, oder nicht. Die Rindenstücke, die mir Herr Prof. Tschirch zur Verfügung stellte, stammten von jungen Stämmchen, die, nach der Rundung zu schliefsen, etwa einen Centimeter im Durchmesser hatten, und die noch nicht angeschnitten worden waren. Bei dieser Dicke ist die primäre Rinde bereits abgestofsen, die sekundäre Rinde hat eine Dicke von 1—1½ cm, ist von gelblich-weifser Farbe und mit zahlreichen gelbbraunen Tüpfelchen durchsetzt, die, wie wir bei der mikroskopischen Untersuchung sehen werden, aus mächtigen Sclereïdennestern bestehen. Aufsen ist diese sekundäre Rinde mit der braunen Borke bedeckt, die ungefähr die Dicke eines Millimeters besitzt. Die Rinde ist nicht geruchlos, sondern besitzt ziemlich intensiven Geruch, der an den des Cumarins erinnert. Wie schon erwähnt, bemerkt Flückiger in seiner Pharmakognosie, die Rinde sei geruchlos und sagt nur von dem Inhalt der Harzräume der Hülsen, derselbe rieche nach Melilotus oder Tonkobohnen. Uebrigens ist dieser cumarinartig riechende Körper in der Rinde in so geringer Menge vorhanden, dafs er aus 1 kg Rinde nicht isoliert werden konnte.

Die gröblich gepulverte Rinde, ca. 1 kg, wurde bei gelinder Wärme getrocknet und sodann mehrmals mit viel Aether ausgezogen. Die gelb gefärbten Aetherauszüge wurden vereinigt, davon etwa ein Drittel genommen und der Aether vorsichtig abgedampft. Es blieb ganz wenig einer gelben, durchsichtigen, harzartigen Substanz zurück, die den intensiven Geruch der Rinde besafs. Dieser Rückstand wurde mit heifsem Wasser behandelt, um eventuell vorhandene Zimmtsäure, Benzoesäure oder Cumarin zu lösen. Das Wasser löste nichts, folglich war die Abwesenheit dieser Körper in der Rinde bewiesen. Ein Teil wurde sodann mit Natronlauge und Kaliumpermanganat erhitzt, es entwickelte sich kein Benzaldehydgeruch, auch nicht, nachdem vorher längere Zeit mit dem Alkali erhitzt worden war behufs Verseifung eventuell vorhandener Ester. Ein anderer Teil dieses Aetherrückstandes wurde mit heifsem Alkohol

behandelt, der etwas davon löste und beim Erkalten in gelblichweifsen Flocken fallen liefs. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag etwas über 70° C., ihre Konsistenz war wachsartig. Wahrscheinlich stammte sie aus dem Kork der Rinde und war identisch mit der aus dem Balsam isolierten Substanz (vergl. oben).

Der andere Teil des Aetherauszuges wurde nunmehr mit 2proz. Natronlauge geschüttelt, die sich dabei braun färbte. Nach dem Eindampfen bis auf ein geringes Volumen und Uebersättigen mit Salzsäure schied sich eine braune, harzartige Masse aus, die, weder mit Natronlauge und Kaliumpermanganat erhitzt, die Benzaldehydreaktion gab, noch die Resinotannolreaktion in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali. Auch durch Aether konnte ihr nichts krystallinisches entzogen werden; ebenso war eine Verseifung resultatlos. Da der Perubalsam in Aether fast gänzlich löslich ist, so hätten sich seine Bestandteile in dem ätherischen Auszuge vorfinden müssen. Wie aber die Untersuchung zeigt, ist keiner der Bestandteile des Perubalsams in der unverletzten Rinde des den Balsam liefernden Baumes vorgebildet.

Die mit Aether erschöpfte Rinde wurde nun weiter mit starkem Alkohol ausgezogen, zuerst kalt und nachher auf dem Wasserbade, bis die verschiedenen Auszüge zuletzt nur mehr schwach gelb gefärbt waren, sodann wurden sie vereinigt. Es resultierte eine Flüssigkeit von braun-gelber Farbe, die nach dem Abdunsten des Alkohols etwa 7 g eines braunen, harzartigen Extraktes hinterliefs, welches stark loheartig roch. Eine kleine Probe wurde wieder verseift, aber es konnte nach dem Ausfällen mit Säure kein abgespaltener, krystallinischer Körper erhalten werden. Dieses „Harz", wenn man ihm überhaupt diesen Namen geben darf, schien infolge seines loheartigen Geruchs und der Eigenschaft, in Alkalien löslich und durch Säure wieder ausfällbar zu sein, mehr phlobaphenartiger Natur zu sein.

Der Rest des Extraktes wurde nunmehr mit lauwarmem Wasser mehrmals ausgezogen, die Auszüge filtriert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliefs nach dem Verdunsten einen ganz geringen, weifslichen Rückstand, der sich durch die Rotfärbung beim Behandeln mit Vanillin und konz. Salzsäure als Phloroglucin erwies. Durch Eisenchlorid wurde es violettrot gefärbt, seine Menge

war zu gering zur näheren Charakterisierung. Uebrigens ist Phloroglucin nach Tschirch[1]) in Rinden sehr verbreitet.

Der wässerige Auszug aus dem Extrakt wurde nun vorsichtig eingedampft, wobei sich geringe Mengen von rotbraunem Phlobaphen ausschieden, welches offenbar durch Oxydation von in Lösung befindlicher Gerbsäure enstanden war. Daher wurde das Eindampfen unterbrochen und die wässerige Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt, wobei ein geringer gelbweifser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde ausgewaschen, in Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sodann wurde vom ausgefallenen, schwarzen Schwefelblei abfiltriert und das Filtrat durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreit. Die auf diese Weise gereinigte Gerbsäurelösung gab mit Eisenchlorid eine grüne Färbung; sie gehört also zu den Eisen grünenden, leicht zersetzlichen Gerbsäuren, war aber ebenfalls nicht in beträchtlicher Menge vorhanden.

Die Bestandteile, die aus der Rinde isoliert werden konnten, waren also folgende: Eisengrünende, leicht zersetzliche Gerbsäure, phlobaphen- und harzartige, gegen Verseifung indifferente Substanzen, Phloroglucin, wachsartige Substanz, alles aber nur in sehr geringer Menge.

Wie wir aus dem nachfolgenden botanischen Teil ersehen werden, enthält die unverletzte Rinde keine Sekreträume, durch die chemische Untersuchung der Rinde liefs sich kein Bestandteil des Balsams nachweisen, noch überhaupt ein Körper in gröfserer Menge isolieren, folglich ist die Entstehung des Perubalsams noch in Dunkel gehüllt, er ist pathologisches Produkt, wie die Benzoe und wird erst gebildet, nachdem die Rinde weich geklopft und geschweelt worden ist.

Es läfst sich über die Entstehung des Perubalsams höchstens eine Hypothese aufstellen, die sich auf den Gerbstoffcharakter des Perubalsam-Harzes stützt, dafs nämlich infolge des Weichklopfens und Anbrennens massenhafte Gerbstoffansammlung erfolgt, ähnlich wie dies bei den Gallen durch den Stich des Insektes geschieht und dafs dann einerseits aus diesem Gerbstoff und andererseits nach und nach aus dem Inhalte der durch rückschreitende Metamorphoe

[1]) Tschirch, Pringsh. Jahrb. 1885.

gelösten Zellen der Umgebung der ausfliefsende Balsam gebilde werde. Auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen läfst sich aus der Rinde kein Perubalsam ausschmelzen, es ist dieses ebenfalls ein Beweis. dafs der Balsam nicht vorgebildet ist, sondern dafs eben erst durch die Verletzungen eine vermehrte Sekretion im Baume entstehen mufs, die die Bildung des Balsams zur Folge hat. Analogiegründe mit anderen Drogen berechtigen zu der Annahme, dafs diese vermehrte Sekretion zunächst aus einer Gerbstoffansammlung bestehe. Im Zusammenhange damit steht alsdann die Thatsache, dafs das Resinol des Balsams Gerbstoffcharakter besitzt.

II. Botanischer Teil.

Für die anatomische Untersuchung stellte mir Herr Prof. Tschirch sein auf Java gesammeltes und sicher bestimmtes Material zur Verfügung, welches von Bäumen stammte, die noch nicht verletzt worden waren. Nebst ganz jungen Zweigstücken standen mir auch dickere Zweige zur Verfügung, daneben auch Stammstücke von etwa 5 cm Durchmesser, alles in wässeriger Sublimatlösung aufbewahrt. und endlich auch das trockene Rindenmaterial, mit welchem die chemische Untersuchung vorgenommen wurde.

Um die allmälige Entstehung eventuell vorhandener Sekretbehälter successive verfolgen zu können, bearbeitete ich zuerst die jüngsten Zweigstücke, welche die Dicke von $^1/_2$ mm besafsen. Der Querschnitt bietet folgendes Bild:

Durch den primären Bündelkreis wird das Bild in 3 Abschnitte geteilt. Innen ist das zentrale, aus ungefähr isodiametrischen Parenchymzellen gebildete Mark, welches von dem schon erwähnten Bündelring umgeben ist. Aufserhalb desselben liegt die primäre Rinde, gebildet aus Parenchymgewebe und bedeckt mit dem dünnen Epidermalkork. In dieser primären Rinde befinden sich zahlreiche, ziemlich kleine, schizogene Ölbehälter.

Ein weiterer Schnitt wurde durch ein Zweigstück von der Dicke von 1 mm gemacht. Hier hat sich bereits das sekundäre Dickenwachstum geltend gemacht, der Bündelkreis hat sich bedeutend verbreitert, die primäre Rinde ist schmaler geworden. Bei einem weiteren Schnitte durch einen $1^1/_2$ mm dicken Zweig ist durch fortschreitende Korkbildung die primäre Rinde bereits in Zerstörung

begriffen, die Zellen sind gedehnt und teilweise zerrissen, die Ölbehälter haben sich offenbar lysigen erweitert, sind ebenfalls in die Länge gezogen und zum Teil mit Harz angefüllt. Dabei ist der Gefäfsteil mächtiger, die Gefäfse sind weiter geworden und teilweise mit Harz verstopft.

Es wurde weiter durch einen 6 mm dicken Zweig ein Schnitt gemacht. Hier ist die primäre Rinde völlig abgeworfen und mit ihr natürlich die Ölbehälter. Von Sekretbehältern ist nichts mehr zu sehen, nur zerstreut findet man über das ganze Gewebe hin in allen Teilen der Rinde hier und da ein Harzklümpchen. In der sekundären Rinde sind durch Sklerotisierung von Zellen zahlreiche Sklereïdennester gebildet worden, die über das ganze Gewebe hin zerstreut sind. Das Phloemparenchym bildet radiale Reihen. Die Markstrahlen sind ein- oder mehrreihig.

Ein ähnliches Bild bietet ein Schnitt durch die älteste Rinde von der Dicke 1 cm, mit welcher die chemische Untersuchung vorgenommen wurde. Auch hier fehlen die Sekretbehälter vollständig, einzelne braune Harzklümpchen sind über das ganze Gewebe hin zerstreut. Das ganze Phloemparenchym ist mit kleinen Stärkekörnern angefüllt, auch Kalkoxalatkrystalle sind häufig. Die Sklereïdennester sind mächtig und zahlreich.

Die mikrochemische Reaktion auf Phloroglucin mit konz. Salzsäure und Vanillin trat nur schwach auf, ebenso die Gerbstoffreaktion mit Eisenchlorid.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

Der flüssige Teil des Perubalsams, das Cinnameïn, besteht zum gröfsten Teil aus Benzoesäure-Benzylester, und nur zum allerkleinsten Teil aus Zimmtsäure-Benzylester. Styracin und freier Benzylalkohol konnten nicht nachgewiesen werden, ebensowenig Zimmtsäure-Phenylpropylester.

Nachgewiesen aber wurden freie Zimmtsäure und Vanillin, dagegen nicht freie Benzoesäure.

Das Harz ist ein Ester. Durch Verseifung wird derselbe in Zimmtsäure neben wenig Benzoesäure und in einen gerbstoffartigen Harzalkohol, das P e r u r e s i n o t a n n o l gespalten von der Formel $C_{18}H_{20}O_5$

Aus ihm wurden folgende Derivate dargestellt:

1. Peruresinotannolkalium $C_{18} H_{19} O_5 K$
2. Acetylderivat $C_{18} H_{19} O_5 CH_3 CO$
3. Benzoylderivat $C_{18} H_{19} O_5 C_6 H_5 CO$
4. Cinnamylderivat.

Konzentrierte Salpetersäure oxydiert zu Oxalsäure, schwächere Salpetersäure zu Pikrinsäure. Brom liefert stark bromhaltige Derivate.

Die Rinde enthält Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, nicht verseifbares „Harz“ (Phlobaphen?), alles aber nur in sehr geringer Menge.

Die Rinde älterer Zweige enthält keine Sekretbehälter, die in der primären Rinde der sehr dünnen Zweigenden enthaltenen werden mit derselben abgeworfen.

Der Perubalsam ist, wie die Benzoe, pathologisches Produkt.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete

mitgeteilt von A. Tschirch.

8. Ueber das Galbanumharz.

Von Adolf Conrady.

(Eingegangen am 16. August 1893.)

Einleitung.

Galbanum, das schon seit dem frühesten Mittelalter in Europa bekannt ist, wird teils von *Peucedanum galbanifluum H, Baillon,* teils von *Peucedanum rubricaule* und *Peucedanum (Ferula) Schaïr* geliefert. Ueber die eigentlichen Handelswege ist noch recht wenig bekannt, ein Teil gelangt über Orenburg und Astrachan nach Rufsland, während ein anderer Teil nach Triest und Marseille eingeführt wird. Bombay empfängt ebenfalls öfters Zufuhren, doch sind dieselben keineswegs regelmäfsig. Aus den Gehe'schen Handelsberichten scheint hervorzugehen, dafs die Sorte *„in granis“* fast nur auf dem Seewege zu uns gelangt und während noch in den Jahren 1873—1878 bald die Sorte *„in granis“*, bald die *„in massis“* überwog, scheint neuerdings fast nur die Sorte *„in massis“* und zwar auf dem Landwege importiert zu werden, was möglicherweise durch den Bau der transkaukasischen Bahn erreicht wurde.

Dioscorides scheint der erste gewesen zu sein, welcher das Galbanum durch Colieren zu reinigen versuchte, und Caspar Neumann[1]) destillierte bereits im Jahre 1730 daraus das ätherische Oel ab, wie ihm auch schon das bei der trockenen Destillation übergehende blaue Oel bekannt war.

Eingehender wurde das Galbanum zum ersten Male von Johnston[2]) untersucht; derselbe sagt auf pag. 336 der erwähnten Arbeit: „Das im Handel vorkommende Galbanum besteht grofsenteils aus Gummi und giebt nur wenig lösliches an Alkohol ab. Beim Verdampfen bleibt ein schön dunkelgelb gefärbtes Harz zurück, bei 100° leicht schmelzend, welches kochendem Wasser keine Farbe erteilt." Er fand bei der Verbrennung des Harzes im Mittel: 74,00% C, 8,4% H, 18,5% O. Das Vorhandensein des ätherischen Oeles übergeht er vollständig.

Sommer[3]) arbeitete 1859 im Zwenger'schen Laboratorium in Marburg ebenfalls über Galbanum und entdeckte bei der trockenen Destillation das Umbelliferon, das Zwenger[4]) kurz vorher aus dem Seidelbast erhalten hatte. Sommer verfuhr so, dafs er das Galbanum in Alkohol löste, den Alkohol abdestillierte, und das Harz dann so lange erhitzte, dafs es nach dem Erkalten brüchig wurde; er erhielt nun bei der trockenen Destillation zuerst ein gelbliches Oel mit entschiedenem Geruche nach Galbanum, darauf eine milchige, stark sauer reagierende Flüssigkeit, alsdann ein grünliches Oel, dem bald das blaue folgte. Das Umbelliferon setzte sich nun teilweise im Retortenhalse an, teilweise wurde es aus dem blauen Oele mit Wasser ausgeschüttelt. Sommer erwähnt ferner noch die Löslichkeit des Rückstandes in Königswasser, ohne weiter darauf einzugehen. Sommer hatte ca. 0,8% Umbelliferon gefunden. In der Notiz von Hlasiwetz und Grabowski[5]), welche erwähnen, dafs die Ausbeute an Umbelliferon um so gröfser sei, bei je höherer Temperatur die Destillation vorgenommen werde, fehlt eine ungefähre Angabe der Ausbeute, jedoch scheint aus dem ungewöhnlich hohen Preise des Umbelliferons e galbano hervorzugehen, dafs es seither auch der Technik nicht gelungen ist, eine gröfsere Ausbeute als Sommer zu erhalten. Auch der Hager-Fischer'sche Kommentar erwähnt nur die Sommer'sche Angabe.

Hlasiwetz und Barth[1]) behandelten auch das Galbanum, wie so viele andere Harze mit schmelzendem Aetzkali und erhielten als Resultat dieser Kalischmelze: circa 6% Resorcin, Oxalsäure und Fett-

---

[1]) A. F. Walter. De oleis vegetabilium essentialibus. Lips. 1745.
[2]) Annal. d. Pharmacie XLIIV. 328.
[3]) Sommer. Archiv der Pharmacie (2) 98—1—17.
[4]) Zwenger. Annal. d Chemie 90. S. 63.
[5]) Wiener Akad. Ber. LIII. 2. Abt. 497 (Kopp's Jahresber. 1866. 635.

säuren: diese letzteren wurden weder von ihnen noch von Sommer, der sie im Destillate erhielt, näher untersucht.

P. Mössmer[2]) griff wieder auf die Arbeit von Sommer zurück, untersuchte aber auch spezieller die übrigen Destillationsprodukte. Er verfuhr nicht ganz nach Sommer's Verfahren, sondern destillierte das ätherische Oel zunächst mit Wasserdämpfen ab. Er erhielt ungefähr 7% ätherisches Oel, welches er einer wiederholten Rektifikation unterwarf, wobei er das Oel fast farblos und ziemlich lichtbrechend erhielt. Er erkannte es als ein rechtsdrehendes Terpen und fand den Siedepunkt zwischen 160° und 165°.

Flückiger[3]) erhielt ein Oel, welches nicht unter 170° zu sieden begann. Er beobachtete hierbei ein fortwährendes Steigen des Thermometers bis über 300°, womit die Angabe von Wallach und Brühl[4]), dafs noch ein Anteil der Formel $C_{15} H_{24}$ vorhanden sei, übereinzustimmen scheint. Mössmer stellte aus diesem Körper eine Salzsäure-Verbindung dar. Nach dem Abdestillieren des ätherischen Oeles unterzog Mössmer den Harzrückstand einer Reinigung, indem er das Harz mit Kalkmilch auskochte, filtrierte und dann mit Salzsäure das Harz ausfällte. Er stellte das Löslichkeitsvermögen mit Alkohol, Aether, Alkalien und Schwefelkohlenstoff fest und erhielt schliefslich bei der Verbrennung Zahlen, die fast mit denen von Johnston übereinstimmten, obwohl dieser das Oel gar nicht entfernt hatte. Mössmer behandelte nun eine alkoholische Harzlösung im zugeschmolzenen Rohre mit Salzsäuregas und konnte im Filtrate Umbelliferon nachweisen.

Den blauen Anteil, der bei 289° überging, analysierte er ebenfalls und stellte als Formel $C_{20} H_{30} O$ auf: aus diesem Körper erhielt er mit Kalium oder Natrium einen farblosen Kohlenwassersoff $C_{20} H_{33}$. Mit Phosphorpentoxyd erhielt er ebenfalls ein farbloses Oel mit schwach blauem Schimmer und einem Siedepunkt zwischen 250° und 253°. Der Elementaranalyse unterzogen wurde von ihm nur der mit metallischem Kalium erhaltene Körper.

Vigier[5]) hat in seiner Arbeit nur einige Reaktionen angegeben, die von der späteren Litteratur nicht weiter berücksichtigt wurden: er behandelte die Umbelliferenharze mit Kalkmilch und beachtete das Verhalten von metallischem Silber zu der Lösung. Während sich metallisches Silber mit Asafoetida und Ammoniacum schwärzten, wurde es durch Galbanum nicht geschwärzt. — Eingehender als Vigier hat

---

1) Wiener Akad. Ber. 49. 203.
2) Annal. d. Chem. u. Pharmac. CXIX. 257.
3) Flückiger, Pharmacognosie (III) 65.
4) Berichte 1888. 164.
5) Gommes-résines des Ombelliféres. Paris 1869. Schweiz. Wochenschrift für Pharm. 1870, 147.

Hirschsohn[1]) sowohl die Löslichkeit als auch die Reaktionen der Umbelliferenharze untersucht, und ist aufser den übrigens auch von ihm nicht aufgeklärten Reaktionen, namentlich bemerkenswert, dafs er die Galbanumsorten des Handels alle schwefelfrei fand, und dafs er das ätherische Oel mit Petroläther extrahierte und dabei durchweg höhere Prozentzahlen fand als in früheren Arbeiten angegeben war. So fand er in levantischen Sorten bis zu 10,3 % und in persischen bis 26,6 % Oel. Den Harzgehalt fand er zwischen 49 % und 63 %. Den Schmelzpunkt des Harzes fand er bei den persischen Sorten bei 40°, bei den levantischen Sorten bei 42°. Er hält das Harz des Galbanums für ein Gemisch von mindestens 4 Körpern. Aus der Lösung des Harzes in Natronlage fällte er mit Chlorbaryum sowohl freies Harz als die Baryumverbindung einer Harzsäure; aus den Filtraten dieser Niederschläge fällte er mit Kohlensäure sowohl Baryumcarbonat, als eine weitere Harzsäure, eine dritte Harzsäure fällte er dann mit Salzsäure aus und hielt diese für den Hauptbestandteil des Galbanums.

Während Sommer es nicht gelungen war freies Umbelliferon nachzuweisen, fand dieses Hirschsohn, und stellte dabei die Behauptung auf, dafs ein Teil erst durch die trockne Destillation frei werde. Seine Notiz, dafs er Umbelliferon im verharzten, nicht aber im frischen Galbanumöle gefunden habe, beruht sicher auf einem Irrtume, und jedenfalls ist es zu bedauern, dafs die gefundenen Resultate so wenig durch Beweismaterial gestützt werden, z. B. sind die drei Harzsäuren nicht verbrannt, wie auch die Säurenatur durch nichts als die Metallverbindungen erwiesen wurde. Die von ihm ferner noch angegebenen Reaktionen zur Unterscheidung der verschiedenen Harze finden sich in „Dragendorff's[2]) Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen."

Kachler[3]) glaubte Beziehungen zwischen dem blauen Anteil aus Galbanum und dem blauen Chamillenöle gefunden zu haben, die aber nicht erwiesen sind; er analysierte das bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrit erhaltene Produkt und stellte dafür die Formel $C_{40}H_{58}O$ auf.

Schwanert[4]) liefs auf Galbanum Salpetersäure einwirken und erhielt Styphninsäure und Camphresinsäure, welch letztere später als ein Gemisch von Campfer- und Campforonsäure erkannt wurde.

J. S. Baker[5]) untersuchte 1887 von Atschison mitgebrachtes Galbanum und fand:

---

[1]) Russ. Zeitschrift für Pharmac. 1875. 225—285.
[2]) Pag. 137.
[3]) Berichte. 1871. S. 36.
[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 128. 122.
[5]) Kommentar z. Ph. G. III v. Hager. etc. 31.

3,108 % ätherisches Oel. 17,828 % Gummi, 68,776 % Harz, wovon sich 61,2 % in Aether lösten, und 2,463 % anorganische Bestandteile, ferner Umbelliferon und wie Hirschsohn keinen Schwefel.

1882 berichtete E. Dietrich[1]) in der Chemikerzeitung ebenfalls über den Harzgehalt von Asafoetida, Ammoniacum und Galbanum, welche Ausführungen sich später neben der vergleichenden Untersuchung, der von der chemischen Fabrik in Helfenberg fabrizierten Reinharze in den Helfenberger Annalen wiederfinden.

1883 fand Morris[2]) in den *Liquor kali carbonici* ein Lösungsmittel für Umbelliferenharze.

Plugge[3]) verwendete als Reaktion auf Ammoniacum eine Natriumhypobromidlösung und verwertete diese Reaktion zum quantitativen Nachweis von Ammoniacum, wobei er die Beobachtung machte, dafs bei Anwesenheit von Galbanum die Resultate unsicher wurden, ohne dafs bei Galbanum eine Farbenreaktion eintrat.

Kremel[4]) verwendete die Köttersdörfer'sche Verseifungsmethode bei Balsamen, Harzen und Gummiharzen, was hauptsächlich von Eugen Dieterich[5]) weiter verfolgt wurde. Es fanden:

Kremel.		Dieterich.
28,3 . . .	: Säurezahl:	26,1— 66,8
132,2 . . .	: Esterzahl:	82,1—179,0
160,2 . . .	: Verseifungszahl:	108,2—241,0

Nach Abschlufs meiner Arbeit finde ich in der Chemikerzeitung[6]) eine vorläufige Mitteilung von Hirschsohn, nach der er seine früheren Arbeiten im Anschlufs an die Arbeit von F. Lüdy[7]) über die Sumatrabenzoë wieder aufgenommen zu haben scheint. Er hat aus der Chloroformlösung des Harzes durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure einen in Nadeln krystallisierenden Körper erhalten und denselben vor der weiteren Untersuchung einstweilen „Galbanumsäure“ getauft. Ich mufs das Vorhandensein dieser Galbanumsäure in Abrede stellen; es handelt sich dabei jedenfalls, wie wir weiter unten sehen werden, um nichts anderes als Umbelliferon, welches Hirschsohn selbst bereits 1875 als frei vorkommend nachgewiesen hatte.

Eine weitere Arbeit von M. Frischmuth[8]) behandelt die Untersuchung der Gummiarten von Ammoniacum, Galbanum und Myrrha. Da es nicht meine Absicht war, auch das Galbanum-Gmmi in das

---

1) Aus Helfenberger Annal. 1886. 9. 1887. 10.
2) The Druggist Circular an Chemical Gezette 55 XXII 562.
3) Jahresber. d. Pharmac. 1884, 244.
4) Jahresber. d. Pharm. 5. (1886).
5) Helfenberger Annal. 1887. 10.
6) Chemiker-Ztg. No. 17. 1893. 195.
7) Archiv der Pharm. 1893.
8) Inaugural Diss. Dorpat. 1892. 66.

Bereich meiner Untersuchung zu ziehen, so führe ich diese Arbeit Frischmuth's lediglich zur Vervollständigung des Bildes über die Litteratur des Galbanums an.

Wie aus obigen Litteraturnachweisen hervorgeht, beziehen sich weitaus die meisten der gemachten Untersuchungen auf die pyrogenen Zersetzungsprodukte des Harzes, mit Ausnahme des von Hirschsohn mit Petroläther erhaltenen Galbanumöles, und des von Mössmer durch Salzsäure im Einschlufsrohre erhaltenen Umbelliferons. Die Bildung des Resorcins bei der Kalischmelze führte zu der Vermutung, dafs die Reaktionen des Galbanums teilweise auf der Bildung oder Einwirkung von Resorcin beruhten. Namentlich ist es die durch Salzsäure in alkoholischer Harzlösung entstehende Rot- resp. Violettfärbung, die man dahin deutet,[1]) indem man annahm, dafs die Anwesenheit des Gummis im Harze diese Resorcinreaktion hervorrufe.

Wenn es auch noch nicht festgestellt ist, ob nur das freiwillig austretende Harz im Handel sei, so scheint doch das Vorkommen von Stengel und namentlich neuerdings von Wurzelstücken darauf zu deuten, dafs die Gewinnung des Galbanums teilweise ähnlich wie bei der Asa foetida geschieht. Wie weit die beiden Arten *Peucedanum rubricaule* und *Peucedanum Schaër* bei der Gewinnung in Betracht kommen, ist aber keineswegs nachgewiesen. Dagegen ist die Frage über die Bildung der Sekretbehälter bei den persischen Umbelliferen durch Tschirch[2]) zum Abschlufs gebracht — es handelt sich bei ihnen um rein schizogene Sekretbehälter.

Kurz zusammengefafst wären die seitherigen Angaben über Galbanum und seine Bestandteile die Folgenden:

I. Das Harz enthält: 3—10 % eines ätherischen Oeles der Formel $C_{10}H_{16}$, dem noch ein Sesquiterpen der Formel $C_{15}H_{26}$ beigemengt ist. II. Wahrscheinlich freies Umbelliferon. Gesamtmenge des seither gefundenen Umbelliferons 0,83 %. III. Harz 50 %—65 %. IV. Gummi 18 %.

Die trockne Destillation liefert: blaues Oel und Umbelliferon, die Kalischmelze: Resorcin, Fettsäuren, Oxalsäure, Salpetersäure

---

1) Flückiger, Pharmakogn. III. 67.
2) Archiv der Pharmac. (1886) 224. 831.
Tschirch, angew. Pflanzenanatomie 1889. 504.

führt zur Styphnin-, Campfer- und Campforonsäure. Salzsäure, mit alkoholischer Harzlösung im Einschlufsrohr erhitzt, läfst Umbelliferon frei werden.

A. Darstellung des Reinharzes und Nachweis des freien Umbelliferons.

Die Literaturangaben über Säure- und Esterzahl bei Galbanum legten den Gedanken nahe, dafs bei demselben ähnliche Verhältnisse obwalten müfsten wie bei der Benzoë, die F. Lüdy[1]) als ein Gemisch von Zimmtsäurephenylpropylester, Styrazin, Zimmtsäurebenzoresinolester und Zimmtsäureresinotannolester erkannt hatte. Es mufste deshalb mein Bestreben sein, aus dem Galbanum zunächst ein Reinharz bei möglichst wenig Einwirkung von Wärme und verseifenden Agentien zu erhalten. Zur Untersuchung benutzte ich ein Galbanum in massis von Bernoully & Cie. in Basel von grünlichbraunem Aussehen mit reichlichen Körnern, wie es der heute am häufigsten vorkommenden Handelsware am meisten entspricht. Dasselbe genügte auch ganz den Anforderungen der Pharmakopöen, und war nach seiner quantitativen Zusammensetzung gleichfalls eine Normalhandelsware. Ich fand: 9,5 % ätherisches Oel, 63,5 % Spiritus lösliches Harz, 27 % Gummi und Verunreinigungen; die Asche betrug 8,25 %. Ich extrahierte das Harz mit Alkohol bis zur völligen Erschöpfung und schüttelte die filtrierte Lösung im Scheidetrichter mit Petroläther aus, bis der Petroläther nicht mehr gelb gefärbt wurde und alles ätherische Oel in denselben übergegangen war. Hierauf destillierte ich im Wasserbade den Alkohol ab und löste das Harz in einer konzentrierten Natriumsalicylatlösung (1+1), eine Reaktion, die ich[2]) schon früher mit einer grofsen Zahl von Harzen und ätherischen Oelen vorgenommen habe. Die Lösung war eine vollständige. Das Filtrat fällte ich hierauf mit Wasser aus, wobei ein weifser, amorpher Niederschlag des Harzes entstand, der mit Wasser solange ausgewaschen wurde, bis Eisenchlorid keine Reaktion mehr hervorrief. Nachdem der Niederschlag abgeprefst war, brachte ich ihn in einen Exsiccator und behandelte hierauf das trockne weifse Pulver nochmals mit Petroläther, um die letzten Spuren Oel zu

---

[1]) Archiv der Pharmazie 1893.
[2]) Pharmac. Zeitung. 1892. 180.

entfernen. Der Petroläther löste keine Spur dieses Reinharzes, das weder mit Ammoniak behandelt, die dem Umbelliferon zugeschriebene Fluorescenz erkennen liefs, noch in Alkohol gelöst die Reaktion mit Salzsäure gab. Der Körper löste sich auch in Aether vollständig auf, wodurch die Abwesenheit von Gummi festgestellt war. Die Aschenbestimmung ergab keinen wägbaren Rückstand. Das Harz löste sich völlig in Alkohol, Aether, Chloroform und Kalilauge, nicht völlig in Schwefelkohlenstoff, wenig in Kaliumcarbonatlösung und gar nicht in Ammoniak. Nach dem Verdunsten des Aethers stellte es eine hellgelbe durchsichtige Masse dar, die sich zu seidenglänzenden Fäden ausziehen liefs. Konzentrierte Schwefelsäure nahm es unter starker Erhitzung mit rotbrauner Farbe auf; nach dem Verdünnen mit Wasser zeigten sich wieder die Umbelliferonreaktionen. Der Schmelzpunkt lag zwischen 48° und 50°. Die Analysen zeigten im Gegensatz zu Johnston und Mössmer folgende Zahlen:

I. 0,1522 g über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4017 g CO_2 und 0,1194 g H_2O. Gefunden: 71,97 % C und 8,71 % H.

II. 0,1982 g über Schwefelsäure getrocknet, gaben: 0,5236 g CO_2 und 0,1558 g H_2O. Gefunden: 72,09 % C und 8,73 % H.

In dem Filtrate von der Natriumsalicylatlösung und den Waschwässern musste nun das freie Umbelliferon, wenn diesem überhaupt die blaue Fluorescenz zukam, vorhanden sein, und in der Tat konnte ich an synthetischem Umbelliferon feststellen, dafs es in Natriumsalicylatlösung sehr leicht löslich ist und aus dieser Lösung auch durch Verdünnen mit Wasser nicht leicht ausgeschieden wird. Ich benutzte dieses Verhalten, in Verbindung mit der Eigenschaft des Umbelliferons beim Kochen mit Kalilauge in die Umbellsäure[1]) überzugehen zum Nachweis desselben, machte daher die Natriumsalicylatlösung alkalisch, wobei starke blaue Fluorescenz eintrat, erwärmte dann mehrere Stunden auf ca. 80°, bis die Fluorescenz verschwunden war und auch auf Zusatz von weiterer Kalilauge nicht mehr eintrat. Nach dem Erkalten fällte ich die Salicylsäure mit verdünnter Schwefelsäure aus; das Filtrat stellte nun eine gelbliche Flüssigkeit dar, die mit Chloroform geschüttelt und zur Trockne gebracht, nach Abzug der in Wasser schwer löslichen Salicylsäure, einen ungefähren Gehalt von 0,25 % Umbelliferon ergab. Die Aus-

---

[1]) Posen. Berl. Ber. 14, 2745

schüttelung mit Chloroform nahm ich vor zur Entfernung der harzigen Abscheidungen, die das Chloroform aufnahm, während die Umbellsäure selbst von Chloroform kaum gelöst wird.

Um nachzuweisen, dafs wirklich Umbellsäure vorlag, suchte ich mit aus Umbelliferon gewonnener Umbellsäure eine sichere Reaktion und fand diese in der (von Hirschsohn[2]) für Galbanumharz angegebenen) Grünfärbung durch Kochen mit Kalilauge und Zusatz von Chloroform. Die Umbellsäure, wie auch der aus Chloroform ausgeschüttelte Körper gaben beide die prachtvolle Grünfärbung. Ich komme weiter unten nochmals auf diese Reaktion zurück.

Prüfung auf Aldehyde.

Nachdem E. Schmidt[3]) den Nachweis erbracht hatte, dafs die Asafoetida Vanillin enthalte, war es naheliegend, auch im Galbanum dasselbe zu suchen. Ich nahm 100 g einer ätherischen Rohharzlösung in Arbeit und schüttelte dieselbe mit einer 4 % Natriumhydroxydlösung, wodurch vorhandenes Vanillin in der Natronlauge hätte gefunden werden müssen. Die alkalische Flüssigkeit ward nun angesäuert und wieder mit Aether behandelt, die saure wässrige Flüfsigkeit abgelassen, hierauf der Aether mit Natriumbisulfitlauge geschüttelt und ganz verfahren nach dem, im pharmazeutischen Institut erprobten, von F. Lüdy[4]) modifizierten Tiemann-Haarmann'schen[5]) Verfahren; doch konnte ich weder Vanillin noch ein anderes Aldehyd nachweisen.

Verseifung.

Analog den übrigen im pharmaceut. Institute ausgeführten Arbeiten über die Harze versuchte ich zunächst die Verseifung des Harzes mit Kalilauge in wässriger Lösung. Ich nahm 100 g des, wie oben angegeben, dargestellten Reinharzes in Arbeit und versuchte durch wochenlanges Erhitzen zum Ziele zu gelangen. Wiederholt wurde das Harz mit Säure ausgefällt und wieder mit neuen Mengen Kalilauge behandelt, ohne dafs ein Endpunkt der Verseifung erkennbar gewesen wäre, im Gegenteil bei jedesmaligem Lösen trat wieder die blaue Fluorescenz auf. Die braungelben Filtrate von

[2]) Dragendorf. Analyse von Pflanzen 137.
[3]) Archiv der Pharmac. 224. 1886.
[4]) Archiv der Pharmacie 1893.
[5]) Berl. Ber. 8. 1116.

diesen Fällungen schüttelte ich nun mit Aether aus und erhielt nach dem Verdunsten des Aethers eine amorphe braune schmierige Masse, aus der ich keine Säure isolieren konnte. Das salzsaure Filtrat dampfte ich deshalb bis auf ein kleines Volum ein und erhielt daraus einen gelblich gefärbten Niederschlag, der sich unter dem Mikroskope krystallinisch erwies. Da der Körper nicht in Aether löslich war, versuchte ich die Krystalle in Alkohol zu lösen und mit Aether zu fällen. Nach wochenlangem Stehen, in der Kälte, schieden sich daraus kleine, gelblich gefärbte Nädelchen aus, die im Exsiccator getrocknet, bei der Aufbewahrung wieder dunkler, sogar bräunlich gefärbt erschienen. Die Ermittelung des Schmelzpunktes gelang mir nicht, denn bei 240° bräunte sich der Körper und schien bei noch höherer Temperatur völlige Zersetzung einzutreten; meine Vermutung, dafs es sich hier um Umbellsäure handle, wurde dadurch bestätigt, denn Posen[6]) fand bei diesem Körper ganz ähnliche Verhältnisse. Er konnte jedoch die Identität durch gut stimmende Analysenzahlen leicht sicher feststellen, weshalb ich den Körper der Elementaranalyse unterzog.

I. 0,1535 g ergaben 0,3382 g CO_2 und 0,0564 g H_2O
II. 0,1630 g „ 0,3592 g CO_2 „ 0,0623 g H_2O

berechnet für Umbellsäure	gefunden I.	gefunden II.
C = 60,00 %	C = 60,07 %	59,85 %
H = 4,44 %	H = 4,01 %	4,24 %

Diese Umbellsäure gab ebenfalls mit Kalilauge gelöst auf Zusatz von Chloroform oder Chloralhydrat schon in der Kälte eine intensiv grüne Färbung, wie ich es beim Kochen von Umbelliferon mit Kalilauge und Chloroformzusatz erhalten hatte. Auf Zusatz von Salzsäure färbte sich diese Lösung erst kurze Zeit violett, um erst rein blau und dann alsbald farblos zu werden. Zusatz von Kalilauge brachte die grüne Färbung wieder zum Vorschein. Dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, verschwand auch die grüne Färbung und ging in eine gelbliche über; weiterer Zusatz von Kalilauge und Chloroform brachte alsdann den Farbenton nicht mehr hervor. Meine Bemühungen, diesen interessanten Körper zu erhalten, waren vergebens; aus der sauren Lösung erhielt ich mit

[6]) Berichte 14, 2745.

Äther nur eine sich an der Luft bräunende, schmierige Masse. Auch die Vermutung, daſs nach der Reimer'schen Synthese eine Aldehydlösung vorliege, konnte ich nicht bestätigen, da aus der sauren Ätherlösung nichts in die Sulfitlauge überging. Ungleich interessanter gestaltete sich die Prüfung auf das spektralanalytische Verhalten der grünen Lösung, die nach der von Tschirch [1]) angegebenen Methode ausgeführt wurde.

Dünne Schichten, die in durchfallendem Lichte hell erscheinen, zeigen nur Absorption des Blau von $\lambda = 0{,}450\ \mu$ bis zum violetten Ende, alsdann treten bei Erhöhung der Schichtendicke zwei matte Bänder zwischen $\lambda = 0{,}575\ \mu$ bis $0{,}600\ \mu$ und $\lambda = 0{,}625$ bis $\lambda = 0{,}660$ auf, von denen bei weiterer Erhöhung der Schichtendicke sich das Band bei der Fraunhofer'schen Linie D nicht weiter verstärkt, wohl aber wird das Band im Orange breiter und dunkler und erstreckt sich jetzt von $\lambda = 0{,}620\ \mu$ bis $\lambda = 0{,}665\ \mu$. Bei dieser Schichtendicke erscheint die Lösung in durchscheinendem Lichte smaragdgrün. Bei dickeren Schichten flieſsen alsdann beide Bänder zu einem breiten Bande zusammen, welches sich nun von $\lambda = 0{,}570\ \mu$ bis $\lambda = 0{,}680\ \mu$ erstreckt. Die Endabsorption des Blau reicht jetzt bis etwa $\lambda = 0{,}500\ \mu$. Die im durchfallenden Lichte tief grüne Lösung läſst rot zwischen der Fraunhofer'schen Linie a u. B und grün zwischen $\lambda = 0{,}570$ und $0{,}510\ \mu$ durch. Das Spektrum dieser grünen Lösung erscheint schon deshalb besonders beachtenswert, weil es einige Ähnlichkeit mit dem Chlorophyllspektrum besitzt. Das Band I zwischen $\lambda = 0{,}625\ \mu$ und $\lambda = 0{,}660$ entspricht nämlich in seiner Lage dem Bande I, dem charakteristischsten der Mehrzahl der von Tschirch [2]) untersuchten Chlorophyllkörper, so der Phyllocyaninsäure, dem Kupfer- und Zinkphyllocyanate und ganz besonders der Verbindungen der Chlorophyllinsäure, den sogenannten „Alkalichlorophyllen". Auch Band II

---

[1]) Archiv der Pharmazie 1884, 136 und Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtl. Chemie 29.

[2]) Tschirch, Untersuch. über das Chlorophyll 1884. Tafel 3. Ber. d. deutsch. botan. Gesellschaft 1884 und folgd. Wiedemann's Annal. d. Physik 1884. Das Spektrum des Kupferphyllocyanates ist auch abgebildet in Tschirch, Das Kupfer vom Standp. der ger. Chemie etc. 27.

liegt an der gleichen Stelle, wo sich dies Band bei den Verbindungen der Chlorophyllinsäure [2]) zeigt.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man auf die gleiche Weise Resorcin mit Kalilauge und Chloroform erwärmt. (Reimer-sche Synthese.) Man erhält alsdann nicht eine grüne, sondern eine tief rote Lösung, welche mit dem Spektralapparat auf die gleiche Weise geprüft, folgende Bänder zeigt: In dünnen, im durchfallenden Lichte rosa erscheinenden Schichten bemerkt man ein sehr schwaches Band von $\lambda = 0{,}482\ \mu$ bis $\lambda = 0{,}505\ \mu$, welches sehr bald mit der starken bis über $\lambda = 0{,}450\ \mu$ reichenden Endabsorption des Blau und Violett verschmilzt; bei im durchfallenden Lichte rosa erscheinenden Schichtendicken tritt alsdann ein mattes Band zwischen $\lambda = 0{,}538\ \mu$ bis $\lambda = 0{,}555\ \mu$ auf, dieses Band wird bei wachsender Schichtendicke dunkler und breiter und reicht, wenn das durchfallende Licht rot erscheint von $\lambda = 0{,}530\ \mu$ bis $\lambda = 0{,}558\ \mu$. Wird die Schichtendicke alsdann weiter gesteigert, so verschmilzt auch dieses Band, welches als das charakteristische für diesen Farbstoff bezeichnet werden kann, mit der Endabsorption; ganz dicke Schichten lassen nur Rot und Orange zwischen $\lambda = 0{,}600\ \mu$ und $\lambda = 0{,}660\ \mu$ durch.

Auch hier tritt wiederum eine bemerkenswerte Übereinstimmung in der Lage der genannten Bänder mit Bändern der Chlorophyllkörper, aber anderen, nämlich IV und IVb hervor.[3])

Die vorstehend beschriebenen sehr charakteristischen spektralanalytischen Erscheinungen ermöglichen auch die geringsten Spuren von Resorcin einerseits und Umbelliferon anderseits nachzuweisen, selbst dann, wenn beide nebeneinander vorkommen, da keines der Bänder ein Band des anderen Farbstoffes überlagert. Es war z. B. im vorliegenden Falle leicht möglich, mit Hülfe dieser spektralanalytischen Reaktion nachzuweisen, dafs Resorcin weder im Galbanum vorkommt, noch sich bei den angegebenen Behandlungsweisen aus den darin vorhandenen Körpern bildet.

Nachdem ich im Vorstehenden den Beweis erbracht habe, dafs bei der Verseifung mit wässeriger Kalilauge Umbellsäure entsteht, und dafs eine Resorcinbildung dabei nicht stattfindt, versuchte ich

---

[2]) Tschirch, Untersuch. über das Chlorophyll 1884, Tafel 3, Fig. 40.

[3]) Vergl. Tschirch, a. a. O.

die Verseifung nach einer besseren Methode durchzuführen, wobei die Umbellsäure resp. das Umbelliferon nicht weiter zersetzt werden konnten, da die bei der Zersetzung der Umbellsäure auftretenden Harzschmieren [2]), mir hinderlich werden mufsten. Ich versuchte sowohl die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge, als auch das von Kossel und Obermüller [3]) für Fettsäure-Ester vorgeschlagene Verfahren mit Natriumäthylat ohne jedoch befriedigende Resultate zu erhalten. Die Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessiglösung nach Gal [4]), sowie die Verseifung mit Salzsäure am Rückflufskühler zeigten etwas bessere Resultate; die Einwirkung ging aber auch so langsam vor sich, dafs ich dieselben wieder aufgab. Mössmer [5]) hatte bei der Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Harzlösung im Einschlussrohre Umbelliferon nachgewiesen, aber das frei vorhandene Umbelliferon vorher nicht entfernt. Ich war desshalb angenehm überrascht, aus meinem von Umbelliferron freien Reinharze bei der Behandlung mit Salzsäure und Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser Umbelliferonnädelchen auskrystallisieren zu sehen. —

Da das Umbelliferon in der Kälte auch von konzentrierter Schwefelsäure unzersetzt aufgenommen wird, nahm ich eine weitere Menge von 100,0 Reinharz in Arbeit und erhitzte auf freiem Feuer mit einem Gemische von 3 Teilen Schwefelsäure auf 5 Teile Wasser. Nach zweitägigem Erhitzen fand ich am dritten Tage den ganzen Boden der Porzellanschale mit gelben zu Rosetten vereinigten Nädelchen übersät; ich gofs von den Krystallen ab, sammelte dieselben und setzte das Erhitzen weiter fort, wobei wochenlang sich immer neue Mengen Krystalle ausschieden; die Harzmasse, die anfangs die obere Schicht der Verseifungsflüssigkeit völlig dünnflüssig bedeckte, wurde allmählig fester, die Krystallabscheidung liefs nach, bis schliefslich eine tiefbraune Masse resultierte, die beim Auswaschen mit siedendem Wasser, (also weit über dem Schmelzpunkte des Reinharzes) nicht mehr erweichte. Dieser Rückstand liefs sich in der Kälte zwischen den Fingern zu einem braunen Pulver verreiben.

---

[2]) Posen. Berl. Ber. 14, 2746.
[3]) Pharm. Zeitung 1891. 354.
[4]) Comptes rendus 59, 1049.
[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm, 119, 257.

Im ganzen hatte die völlige Verseifung von 100,0 Harz über 3 Monate beansprucht. Den Endpunkt der Verseifung konnte ich nach dem völligen Auswaschen mit heifsem Wasser daran erkennen, dafs eine Probe des braunen Körpers mit konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung mit Wasser versetzt, im Filtrate keine Umbelliferonreaktionen mehr gab. Am empfindlichsten zeigte sich hierbei die blaue Fluorescenz bei Zusatz von Ammoniak.

Umbelliferon.

Die gelb gefärbten, bei der Schwefelsäure-Verseifung erhaltenen Krystalle, versuchte ich zunächst aus heifsem Wasser umzukrystallisieren, konnte sie aber dadurch nicht rein erhalten. Einen Teil derselben trocknete ich daher sorgfältig im Exsiccator und sublimierte ihn zwischen zwei Uhrgläsern. Es sublimierten rein weifse, sehr voluminöse, verfilzte Nadeln mit dem Schmelzpunkte 224,5, womit die Angabe Flückigers[1]) und E. Schmidts,[2]) die den Schmelzpunkt des Umbelliferons auf 223 ^{0}—224 ^{0} setzen, übereinstimmt. Ich möchte nach dieser Bestätigung meiner Beobachtung an dieser Stelle darauf hinweisen, dafs im Chemiker-Kalender schon seit vielen Jahren der Schmelzpunkt des Umbelliferons fälschlich mit 240 ^{0} angegeben wird.

Den zweiten Teil der Krystalle löste ich in siedendem Wasser und behandelte diese Lösung auf dem Wasserbade mit Tierkohle; nach dem Filtrieren und Erkalten des Filtrates schieden sich schöne, weifse Krystallnadeln aus, ganz von dem verfilzten Aussehen des synthetischen Umbelliferons, auch erhielt ich sie nach wiederholtem Umkrystallisieren viel weifser als ein von Kahlbaum bezogenes Präparat. Der Schmelzpunkt lag auch bei den so gereinigten Krystallen bei 224 ^{0}, sodafs erwiesen ist, dafs der durch die Verseifung erhaltene Körper wirklich Umbelliferon ist, und nicht durch die Sublimation zersetzt wurde.

Aus der zur Verseifung benutzten verdünnten Schwefelsäure konnte durch Abstumpfen der Säure und Verdünnen mit Wasser nochmals ein Teil Umbelliferon gewonnen werden, sodafs die Gesamtausbeute aus 100,0 Reinharz annähernd 20 % ausmacht, wobei

---

[1]) Pharmacognos. III. 66.
[2]) Schmidt. Pharm. Chemie II.

die Verluste durch Sublimation, Entfärben und Unkrystallisieren nicht mit inbegriffen sind.

Da die Ansichten, ob im Galbanum Resorcin neben Umbelliferon vorkommt, fast ausnahmslos sich auf die Seite von Resorcin neigen,[1]) versuchte ich festzustellen, wie weit die gebräuchlichsten Resorcinreaktionen mit denen des Umbelliferons übereinstimmen:

Reagenz	Resorcin	Umbelliferon
verdünnte wässrige Lösung von Salpetersäure	erst gelb, dann in rot übergehend, schliefslich entfärbt	bei längerem Erhitzen gelb-grünliche Färbung.
Kalilauge mit Chloroform erwärmt	schön rosarote Färbung, entfärbt mit Salzsäure	beim Kochen intensiv grüne Färbung, wird mit Salzsäure erst violett, dann blau, schliefslich entfärbt.
konzentr. Schwefelsäure	gelbl. aufgenommen	mit starker blauer Fluorescenz farblos aufgenommen.
Salzsäure u. Zucker	alkoh. Lösung beim Erwärmen rote Färbung	alkohol. Lösung beim Erwärmen erst gelblich, dunkler werdend, in braunrot übergehend.
Natronlauge mit Tetrachlorkohlenstoff	verd. alkol. Lösung gelb-grünlich, allmälig in braun-grün übergehend	verd. alkohol. Lösung, gelbliche Färbung.

Sämtliche Reaktionen nahm ich sowohl mit synthetischem, als aus Galbanum gewonnenem Umbelliferon vor, und waren die Reaktionen beider Präparate völlig gleich. Es geht daraus hervor, dafs in der That die Reaktion mit Salzsäure und Zucker eine ziemlich ähnliche ist. Die Annahme eines Resorcingehaltes des Galbanums würde hierin eine Stütze finden, wenn diese Reaktion dem Rohgalbanum wirklich zukäme, jedoch ist diese Färbung so sehr ver-

[1]) Flückiger, Pharmacogn. III. 67.

schieden von der Resorcin- wie Umbelliferonreaktion, dafs sie damit nicht verwechselt werden kann. Dafs sie in Wirklichkeit nur dem aetherischen Oele zukommt, habe ich schon oben angegeben. Die übrigen teilweise auch mit den Galbanumreaktionen selbst übereinstimmenden Reaktionen des Umbelliferons sind so verschieden von denen des Resorcins, dafs damit ein weiterer Beweis von der Abwesenheit desselben gebracht ist.

Gestützt wurde meine Annahme, dafs Umbelliferon im Harze gebunden vorkomme, durch die bei der Verseifung mit Kalilauge erhaltene Umbellsäure (siehe oben): ferner nahm ich noch zur weiteren Sicherstellung die Elementaranalyse des Produktes zu Hilfe.

I. Sublimiertes Umbelliferon, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet: 0,1367 g ergaben: 0,3353 g CO_2 und 0,0472 g H_2O.

II. Aus Wasser umkrystallisiertes Umbelliferon, bei 100° getrocknet: 0,2260 g ergaben 0,5512 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.

Berechnet für Umbelliferon:	Gefunden I	Gefunden II
66,67 % C	66,82 %	66,51 %
3,70 % H	3,82 %	3,92 %

Des weiteren stellte sich nach Will-Beck[1]) den bereits bekannten Umbelliferonäthyläther dar, indem ich 12,5 Umbelliferon, 4,32 Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung mit 15,0 Jodäthyl einige Stunden am Rückflufskühler erhitzte, darauf den Alkohol zum grössten Teile abdestillierte, dann die Lösung unter beständigem Umrühren in Wasser gofs und das Ausscheidungsprodukt schliefslich umkrystallisirte. Der Umbelliferonäthyläther stellte kleine, schwach rosa gefärbte Krystallnadeln dar, mit einem deutlichen Geruche nach Cumarin. Er wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und verbrannt:

I. 0,1152 g ergaben: 0,2852 g CO_2 und 0,0550 g H_2O

II. 0,1338 g ergaben: 0,3412 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.

berechnet für Umbelliferonäthyläther:	gefunden I.	gefunden II.
69,48 % . . . C . . .	69,38 %	69,53 %
5,26 % . . . H . . .	5,44 %	5,17 %

---

[1]) Berl. Ber. 19, 1779.

Der Harzalcohol.

Galbaresinotannol.

Den völlig umbelliferonfrei gemachten braunen Rückstand von der Schwefelsäureverseifung reinigte ich zunächst weiter durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure, wobei ich die Bemerkung machte, dafs der sich in braungelben Flecken abscheidende Niederschlag, bei Vornahme des Ausfällens in der Kälte bedeutend heller aussah, als bei der gleichen Behandlung in der Wärme. Nachdem durch ungefähr zehnmaliges Auflösen und Fällen dieser Körper gereinigt war, sammelte ich den Niederschlag auf einem Filter und wusch solange mit Wasser, bis alle Säure entfernt war. Nun wurde der Körper bei 100° getrocknet und zunächst auf sein allgemeines Verhalten geprüft. Er stellte ein braungelbes, amorphes Pulver dar, das sich leicht in Alkohol, Kalilauge, konzentrierter Natriumsalicylatlösung (1+1), und Aceton, sehr schwer in Aether und fast gar nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak löste. Eine Trennung dieses Körpers durch irgend ein Lösungsmittel gelang mir nicht; durch Eisenchlorid entstand in der alkoholischen Lösung eine dunklere Färbung, durch Kaliumbichromat eine Fällung. Ich versuchte nun eine weitere Trennung nach dem von Lüdy[2]) benutzten Verfahren zur Trennung von Resinotannol und Benzoresinol mittelst Kalkmilch zu erzielen. Das in Alkohol gelöste Harz gofs ich zu diesem Zwecke in die zehnfache Menge frisch bereiteter Kalkmilch und dampfte es auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne ein. Der fein pulverisierte Rückstand wurde dann auf dem Wasserbade am Rückflufskühler mit Alkohol gekocht, filtriert und das Filtrat in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen; ich erhielt hierdurch sofort wieder einen amorphen, braungelben Niederschlag, der sich nach dem Trocknen in seinen Lösungsverhältnissen völlig gleich mit dem aus Kalilauge ausgefällten Körper erwies. Den Rückstand von diesem Verfahren versetzte ich mit verdünnter Salzsäure, bekam aber hier kein weiteres Produkt, das gebildete Calciumsalz war völlig in Alkohol löslich, auch entstand in der alkoholischen Lösung auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge kein Niederschlag. Es mufste also auch die Kaliumver-

---

[2]) Inaug. Dissert. Bern 1893, 23.

bindung sowohl in Wasser als in Alkohol löslich sein. Da es mir nicht gelingen wollte eine passende Methode zur Darstellung einer reinen Kaliumverbindung zu finden, mufste ich zum Beweise, dafs der Körper Metallverbindungen eingeht, zu der Darstellung einer Baryumverbindung greifen. Ich löste wieder in Alkohol und gofs die filtrierte Lösung in Barytwasser, worauf sofort ein brauner Niederschlag entstand, der sich nicht in Alkohol, wohl aber in heifsem Wasser löste. Diese Baryumverbindung wurde nach dem Trocknen zuerst mit Alkohol und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, und wieder zur Trockne gebracht. Diese Darstellung der Baryumverbindung gestattete mir am leichtesten einen aschefreien Körper zu erhalten. Der letztere wurde dann im Exsiccator getrocknet, hielt aber Monate lang über Schwefelsäure aufbewahrt immer noch ca. 5 Proz. Wasser zurück, ich trocknete deshalb vor der Elementaranalyse bei 98° bis zum konstanten Gewicht und erhielt folgende Resultate:

I. 0,1487 g ergaben: 0,3988 g CO_2 und 0,1239 g H_2O.
II. 0,2734 g ergaben: 0,7336 g CO_2 und 0,2231 g H_2O.
III. 0,1386 g ergaben: 0,4212 g CO_2 und 0,1958 g H_2O.
IV. 0,1072 g ergaben: 0,2880 g CO^2 und 0,0989 g H_2O.
V. 0,2466 g ergaben: 0,6629 g CO_2 und 0,2271 g H_2O.
VI. 0,2015 g ergaben: 0,5409 g CO_2 und 0,1862 g H_2O.
VII. 0,1487 g ergaben: 0,4006 g CO_2 und 0,1298 g H_2O.

berechnet für	gefunden						
$C_6H_{10}O$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C = 73,45%;	73,16%;	73,54%;	73,21%;	73,26%;	73,64%;	73,70%;	73,51%
H = 10,22%;	10,00%;	9,70%;	9,89%;	10,24%;	10,23%;	10,21%;	9,69%

Obige Zahlen stimmen auf die berechnete Formel $C_6H_{10}O$. bez. $C_{18}H_{30}O_3$. (Siehe unten)

Acetylierung des Galbaresinotannols.

Da anzunehmen war, dafs mein brauner Körper, der analog dem Resinotannol, Gerbstoffreaktionen gab, auch Alkoholnatur besitze, versuchte ich zunächst die Acetylierung. Ich verfuhr nach Liebermanns[1]) Verfahren, indem ich das Galbaresinotannol in Eisessig löste und unter Zusatz von entwässerten Natriumacetat einige Tage am Rückflufskühler kochte. Die anfangs braune Flüssigkeit ward

[1] Berl. Ber. 11. 1619.

immer heller, sodafs nach beendigter Reaktion die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe besafs. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich daraus ein gelblichbraunes Pulver aus, das gut ausgewaschen und getrocknet bei der Verseifung Essigsäure lieferte, unter Rückbildung des Galbaresinotannols. Alle Versuche den Körper krystallinisch zu erhalten schlugen fehl. Der Schmelzpunkt lag bedeutend niedriger als bei dem Ausgangsmaterial, bei 61°. Beim Erwärmen schmolz es zusammen und liefs sich zu Fäden ausziehen, die beim Erkalten spröde wurden. Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers lieferte folgendes Ergebnis:

I. 0,1837 g ergaben 0,4796 g CO_2 und 0,1584 g H_2O
II. 0,1576 g ergaben 0,4116 g CO_2 und 0,1393 g H_2O.

berechnet für:	gefunden:	
$C_{18}H_{29}O_3CH_3CO$	I.	II.
71,39 % C	71,20 %	71,18 %
9,52 % H	9,63 %	9,81 %.

Dem Galbaresinotannol müfste demnach die empirische Formel $C_{18}H_{30}O_3$ zukommen.

Benzoylierung des Galbaresinotannols.

Da ich die Acetylverbindung nicht krystallinisch erhalten konnte, versuchte ich die Benzoylierung, um vielleicht hierbei zu einem krystallisationsfähigen Körper zu gelangen. Ich löste zu diesem Zwecke 3 Teile Galbaresinotannol in verdünnter kalter Kalilauge und setzte hierauf einen Teil Benzoylchlorid zu, jedoch so, dafs ich einen kleinen Ueberschufs von Benzoylchlorid vorwalten liefs. Die Einwirkung war eine momentane; schon beim Zugiefsen des Benzoylchlorids trat eine starke Erwärmung ein, die klare Lösung trübte sich sofort und bald schied sich eine gelblichbraune, schmierige Masse ab, sodafs die überstehende Schicht nach Beendigung der Reaktion völlig klar und farblos war. Ich gofs ab und behandelte den Rückstand unter kräftigem Umschütteln zunächst wiederholt mit Wasser von nicht über 60°. Hierauf schüttelte ich noch mehrmals mit kaltem Wasser. In der Kälte wurde der Rückstand bald fest und harzartig. Ich löste, um die letzten Spuren von überschüssigem Benzoylchlorid zu entfernen in Alkohol und fällte wieder mit Wasser aus, worauf ich ein gelbliches, amorphes Pulver erhielt, welches ich solange mit Wasser auswusch, bis dasselbe keine Chlor-

wasserstoff-Reaktion mehr gab. Der Körper ward im Exsiccator getrocknet und dann zunächst auf seine allgemeinen Eigenschaften geprüft. Der Schmelzpunkt lag bei 73°, also auch viel tiefer als beim Galbaresinotannol. Die Löslichkeitsverhältnisse waren ebenfalls ganz andere, indem sich dieses Benzoylderivat nicht mehr in verdünnten Alkalien, dagegen in konzentrierter Kali- und Natronlauge löste. Chloroform nahm es leicht auf, während der Harzalkohol von Chloroform gar nicht gelöst wurde. Ebenso ging die Lösung in Aether viel leichter von statten, als bei dem Galbaresinotannol. Die Lösung in Aetzalkalien färbte sich wie bei dem Harz selbst tief braunrot. Beim Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge und Versetzen mit Salzsäure im Ueberschufs, schied sich das Galbaresinotannol wieder unverändert ab. Aus der heifs filtrierten Lösung fielen kleine weifse Krystallblättchen beim Erkalten aus, die nur Benzoësäure sein konnten; ich sammelte dieselben, brachte sie auf ein Filter, und sublimierte dieselben nach dem Trocknen zwischen zwei Uhrgläsern. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab die Identität mit Benzoësäure; der Schmelzpunkt lag bei 121°. Ich versuchte nun das Benzoylderivat aus den verschiedensten Lösungsmitteln und bei Anwendung von Kälte zur Krystallisation zu bringen, aber wie bei der Acetylverbindung ohne Erfolg. Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

I. 0,2405 g ergaben 0,6236 g CO_2 und 0,1608 g H_2O
II. 0,2322 g ergaben 0,6024 g CO_2 und 0,1551 g H_2O

berechnet für:	gefunden:	
$C_{18}H_{29}O_3C_6H_5CO$	I.	II.
70,54 % C	70,64 %	70,71 %
7,38 % H	7,43 %	7,42 %

auch diese Zahlen stimmen für eine Formel $C_{18}H_{30}O_3$ für das Galbaresinotannol.

Dadurch, dafs es mir gelungen war, sowohl einen Acetyl- als Benzoylester des Galbaresinotannols darzustellen, ist mit Sicherheit erwiesen, dafs das Galbaresinotannol wenigstens eine Hydroxylgruppe enthält, und ein Alkohol ist, also ein weiteres Glied in der Reihe der Harzalkohole darstellt, die Tschirch unter dem Namen „Resinole“ zusammenfafst.[1])

[1]) Archiv der Pharmazie 1893 und Pringsheim's Jahrbücher 1893. S. 371.

Da gleichzeitig das Galbaresinotannol in seinen Lösungen neutral reagierte, scheint eine Carboxylgruppe ausgeschlossen zu sein, und es blieb daher noch nachzuweisen, ob die beiden übrigen Sauerstoffatome Aldehyd- oder Keton-Natur besafsen.

Einwirkung von Hydroxylamin oder Phenylhydrazin.

Ob mit Hydroxylamin eine Oximbildung stattfinde, versuchte ich auf folgende Weise nachzuweisen. Ich löste das Galbaresinotannol in Alkohol und kochte mit salzsaurem Hydroxylamin mehrere Stunden am Rückflufskühler, gofs nach dem Erkalten in Wasser und erhielt wieder einen braungelben Niederschlag, der gut ausgewaschen und getrocknet, nach dem Trocknen mit metallischem Natrium geglüht, keine Stickstoffreaktion gab. Es hatte also eine Oximbildung nicht stattgefunden.

Bei der Behandlung mit salzsaurem Phenylhydrazin, unter Zufügung von Natriumacetat in der Wärme resultierte ebenfalls kein stickstoffhaltiger Körper. Hierbei machte ich auch die Beobachtung, dafs das Galbaresinotannol, direkt in Phenylhydrazin gebracht, sich darin löst; eine stickstoffhaltige Verbindung resultierte aber auch hierbei nicht, trotzdem ich mehrere Tage am Rückflufskühler kochte; auf Zusatz von viel Wasser schied sich das Galbaresinotannol wieder unverändert ab.

Verhalten gegen Brom und Jod.

Die Einwirkung von Brom und Jod auf das Galbaresinotannol war eine ziemlich heftige, ich verfuhr bei der Bromierung einfach so, dafs ich das Galbaresinotannol mit Wasser aufschwemmte und allmälig Brom eintrug. Es entwickelte sich bei der Reaktion Bromwasserstoffsäure; als Reaktionsprodukt erhielt ich einen amorphen, graubraunen Körper, der nach genügendem Auswaschen und Trocknen sich nur schwach in Alkohol löste. Die qualitative Prüfung ergab einen Bromgehalt. Von dem quantitativen Nachweise nahm ich Abstand, da ich bei diesem Körper zu wenig Garantien hatte, ob ein einheitliches Produkt vorlag.

Die Jodierung versuchte ich einfach durch Eintragen von Jod in eine alkoholische Galbaresinotannollösung, wobei sich ein Teil der jodierten Verbindung direkt ausschied, das überschüssige Jod

entfernte ich durch Auswaschen des Niederschlages mit verdünnter Jodkaliumlösung. Es resultierte ebenfalls ein amorpher Körper, in dem ich das Jod qualitativ nachweisen konnte.

Trockene Destillation des Galbaresinotannols.

Nachdem Mössmer[1]) zum ersten Male die Produkte der trocknen Destillation des Galbanumharzes eingehender untersucht hatte, war der neben dem Umbelliferon auftretende blaue Anteil, aufser den geringen Mengen freier Fettsäuren, der einzige Körper von gröfserem Interesse geblieben, den man im Galbanum gefunden. Es lag für mich deshalb der Gedanke nahe, nachzuweisen, ob bei der trocknen Destillation des Galbaresinotannols dasselbe Destillationsprodukt auftritt. Ich destillierte auf dem Sandbade: beim Steigen der Temperatur blähte sich der Harzalkohol erst auf, und wurde dann zähflüssig; ich erhielt allerdings geringe Mengen eines grünlich-blauen Destillates, das im Geruch völlig mit dem in der pharmakognostischen Sammlung des hiesigen Institutes befindlichen blauen Anteil aus Galbanumharz übereinstimmte. Umbelliferon und freie Fettsäuren entstanden nicht neben diesem Destillationsprodukt.

Ich unterzog nun das mit Chlorcalcium völlig wasserfrei gemachte Liquidum der fraktionierten Destillation im Kohlensäurestrome und erhielt zwischen 125° und 130° wenige Tropfen eines dünnflüssigen Anteiles, dessen Geruch an Cymol erinnerte, jedoch war die Ausbeute zu gering, um die Fraktion der Elementaranalyse zu unterwerfen. Der zweite Teil der Fraktion ging gröfstenteils zwischen 250° und 265° mit gelblich grüner Farbe über und zeigte wieder den aromatischen Geruch des blauen Anteils aus dem Harze. Nachdem das Thermometer hierauf noch bis 290° stieg und einige Tropfen eines mehr grünen Destillates übergingen, begann eine teilweise Zersetzung und Bildung brenzlicher Produkte. Die Elementaranalyse des zwischen 250° und 265° übergegangenen Destillats ergab Zahlen, die mit der von Mössmer aufgestellten Formel $C_{20}H_{30}O$ nicht übereinstimmten. Ich werde daher später nochmals an diesen Körper herantreten, vorläufig fehlte es mir an genügenden Mengen Galbaresinotannols, das bei der langen Dauer der Verseifung nicht leicht zu erhalten ist.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. XIX. 257.

Destillationsprodukt mit Phosphorpentoxyd.

Mössmer[1]) hatte in seiner schon oben citierten Arbeit bei der Behandlung des blauen Anteils der trockenen Destillation mit Phosphorpentoxyd, wie mit metallischem Natrium einen farblosen, bei 254° siedenden Kohlenwasserstoff der Formel $(C_5H_8)x$ erhalten. Kachler[2]) nimmt dagegen an, dafs das blaue Oel noch einen Anteil der Formel $C_{30}H_{48}$ enthalte, der bei 250° übergeht; dann käme für den Hauptanteil des blauen Oeles statt $C_{20}H_{30}O$ eine Formel $C_{10}H_{16}O$ in Betracht. Durch die Entziehung von Wasser und Phosphorpentoxyd mufste ich daher zu einem entsprechenden Kohlenwasserstoff gelangen.

Ich wich insofern von Kachler und Mössmer ab, als ich reines Galbaresinotannol direkt mit der dreifachen Menge Phosphorpentoxyd mischte, in eine tubulierte Retorte brachte und auf dem Sandbade erhitzte. Ich erhielt hierbei eine sehr reichliche Ausbeute (5,0 Galbaresinotannol lieferten 2,0) eines dickflüssigen öligen Liquidums von gelblicher Farbe, das im auffallenden Lichte bläulich fluoreszierte. Der Geruch war deutlich petroleumartig. Es löste sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht. Die ätherische Lösung mit Brom versetzt, verändert die Farbe nicht, im Gegensatz zu dem von Mössmer und Kachler erhaltenen Kohlenwasserstoff, der nach Flückiger[3]) bei der Behandlung mit Brom vorübergehend blau wird. Ich versuchte das Destillat zu fraktionieren, konnte aber nur einen einheitlichen, fast ohne jeglichen Rückstand bei 195° übergehenden Körper erhalten.

Die Verbrennung lieferte folgende Daten:

I. 0,0620 g ergaben 0,2053 g CO_2 und 0,060 g H_2O.
II. 0,1103 g ergaben 0,3652 g CO_2 und 0,1021 g H_2O.
III. 0,0790 g ergaben 0,2698 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.

berechnet für:	gefunden:		
$C_{15}H_{20}$	I	II	III
C. 90,00 %	90,20 %	90,29 %	90,31 %
H 10,00 %	10,74 %	10,28 %	9,82 %.

Konzentrierte wie auch verdünnte Schwefelsäure wirkten auf diesen Kohlenwasserstoff energisch ein, ohne dafs jedoch dabei das

---

1) Annal. Chem. und Pharm. CXIX. 257.
2) Archiv der Pharm. (1859) 148. 3 .
3) Pharmakognos. III. 66.

Auftreten eines aromatischen oder Moschusgeruches wahrgenommen wurde, wie ihn Oesterle[1]) bei einem in seinem sonstigen Verhalten ähnlichen Kohlenwasserstoff, den er bei der Zinkstaubdestillation des Albans erhalten hatte, beobachtete. Nach Beendigung der Salpetersäure-Einwirkung resultierte aus meinem Kohlenwasserstoff ein völlig geruchloser, harzartiger Körper, der sich in Alkohol, Aether, Chloroform, aber auch in Natron- und Kalilauge mit rotbrauner Farbe löste. Auch konzentrierte Natriumsalicylatlösung (1 + 1), nahm ihn auf und er konnte daraus durch Verdünnen mit Wasser in gelblich weifsen Flocken wieder ausgefällt werden. Erwärmt fliefst der Körper wieder harzartig zusammen, läfst sich auch wie Harze in lange bronzeglänzende Fäden ausziehen. Nach völliger Entfernung der letzten Spuren Salpetersäure wurde das aus Natriumsalicylatlösung erhaltene amorphe Pulver zwischen Filtrierpapier abgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet. Die trockne Substanz behandelte ich nach der Sassaigne'schen[2]) Methode und fand sie stickstoffhaltig. Der Kohlenwasserstoff scheint ein aromatischer Kohlenwasserstoff zu sein.

Oxydation des Galbaresinotannols.

Schwanert[3]) hatte bei seinen verschiedenen Untersuchungen über die Oxydationsprodukte der Harze auch das Galbanum berücksichtigt und bei der Oxydation mit Salpetersäure, Camphresinsäure und Trinitroresorcin erhalten. Die Camphresinsäure wurde später als ein Gemenge von Campher- und Camphoronsäure erkannt. Die Styphninsäure konnte sich nun einerseits aus dem gebundenen Umbelliferon bilden, welches zwar bei genau geregelter Nitrierung Trinitroumbelliferon (Posen), bei nicht Innehalten der Verhältnisse aber leicht nebenher Trinitroresorcin liefert; andererseits war die Vermutung naheliegend, dafs das Galbaresinotannol selbst bei der Oxydation Styphninsäure liefern könne, umsomehr als Lüdy[4]) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das in seinem Verhalten dem Galbaresinotannol so ähnliche Resinotannol glatt Pikrinsäure erhalten

[1]) Inaugural Dissert. Bern 1893. 29.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 48. 367.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 128. 122.
[4]) Inaug. Dissert. Bern. 1893.

hatte. Um die eventuelle Bildung der Camphersäure nebenher nicht zu übersehen, wählte ich die von Wreden[2]) zur Darstellung der Camphersäure vorgeschlagenen Mengeverhältnisse. Ich erhitzte 20,0 Galbaresinotannol mit 350,0 Salpetersäure vom spez. Gew. 1,27 auf dem Wasserbade. Die Einwirkung der Salpetersäure begann schon in der Kälte, doch mufste ich das Gemisch während fünf Tagen auf dem Wasserbade erwärmen, bis völlige Lösung eingetreten und die Entwickelung der Dämpfe aufgehört hatte.

Die Lösung stellte nun eine kaum gefärbte Flüssigkeit dar, während bei Anwesenheit von Styphninsäure oder Pikrinsäure dieselbe intensiv gelb gefärbt sein mufste. Die Lösung dampfte ich dann ab, unterbrach aber das Abdampfen, als sich weifse Dämpfe zu bilden begannen. Den Rückstand nahm ich mit heifsem Wasser auf, filtrierte, engte das Filtrat ein und schüttelte es dann mit Aether aus. Die Aetherausschüttung stellte ich dann zur Krystallisation in die Kälte und erhielt daraus circa 3,0 wenig gefärbter Blättchen, die ich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aether rein weifs erhielt. Die so rein erhaltenen Krystalle suchte ich nun in Chloroform zu lösen, wobei ich bemerke, dafs ein Teil der Krystalle ungelöst blieb. Ich krystallisierte die in Chloroform unlöslichen Krystalle nochmals aus Aether um und erhielt weifse Blättchen, die, über Schwefelsäure getrocknet, bei 177,5° schmolzen, während der Schmelzpunkt der Campfersäure bei 178° liegt.

Die Elementaranalyse lieferte mir folgende Resultate:

I. 0,1625 g ergaben: 0,3587 CO_2 und 0,1204 g H_2O.

II. 0,1473 g ergaben: 0,3242 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_{14} < {COOH \atop COOH}$	I	II
C: 60,00 %	60,19 %	60,02 %
H: 8,00 %	8,22 %	7,87 %

Es ist demnach sowohl durch den Schmelzpunkt, als auch die Verbrennung erwiesen, dafs bei der Oxydation des Galbaresino-

[2]) Annal. Chem. u. Pharm. 163. 323.

tannols Campfersäure entsteht, der nach Brühl die Formel:

$$\begin{array}{c} C_3H_7 \\ | \\ H_2C-C-COOH \\ |\quad\;\; | \\ H_2C-C-COOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

zukommt.

Aus dem zur Seite gestellten Chloroform krystallisierten nach längerem Stehen wohl ausgebildete, farblose Nadeln, die wiederholt umkrystallisiert und bei 100° getrocknet einen Schmelzpunkt von 137° zeigten. Das Resultat der Verbrennung stimmte ebenso wie der Schmelzpunkt auf Campforonsäure, die sich stets neben Campfersäure bildet.

Ich fand bei dem bei 100° getrockneten Körper aus 0,1314 g: 0,2390 g CO_2 und 0,07426 g H_2O.

Berechnet für: $C_9H_{14}O_6$	Gefunden:
C: 49,54 %	49,63 %
H: 6,43 %	6,27 %

Reduktions-Versuch des Galbaresinotannols.

Ich löste zu diesem Zwecke Galbaresinotannol in Eisessig unter Zugabe weniger Tropfen rauchender Salzsäure und brachte in diese Lösung portionenweise Zinkstaub. Auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt, trat schon nach wenigen Stunden eine bedeutend hellere Färbung ein; die ursprünglich tief rotbraune Lösung ward gelblich und nach einer achttägigen Einwirkung erschien der überstehende Eisessig fast farblos. Am Boden des Kolbens hatte sich der unzersetzte Zinkstaub sowie eine gelbliche harzige Masse abgeschieden. Nach längerem Auslaugen mit Wasser, um das gebildete Zinkacetat zu entfernen, löste ich den Rückstand in Alkohol, filtrierte vom unangegriffenen Zinkstaub ab und gofs das Filtrat in viel Wasser, wodurch ich einen flockigen, gelblich weifsen Niederschlag erhielt. Ich wiederholte das Fällen mehreremale und versuchte den Körper aschefrei zu erlangen, was mir aber bis jetzt nicht gelang, da ich die letzten Spuren Zink auf keine Weise zu entfernen vermochte. Im Allgemeinen scheint mir hierbei neben, oder vielleicht sogar ohne Reduzierung eine Acetylierung stattge-

funden zu haben wie Liebermann[1]) bei Benutzung derselben Methode bei der Reduktion des Indigweifs dieses als Acetylverbindung erhielt.

Das ätherische Galbanumöl.

Das ätherische Galbanumöl des Handels stellt eine fast wasserhelle Flüssigkeit dar, welche im wesentlichen zwischen 160° und 165° übergeht und fast ausschliefslich einen Kohlenwassersoff $C_{10}H_{16}$ enthält,[2]) wogegen Wallach und Brühl[3]) darin noch ein Sesquiterpen der Formel $C_{15}H_{24}$ nachwiesen. Was die Gewinnungsweise dieses Oeles anbetrifft, so wird es wohl durchweg durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen, Hirschsohn[4]) wies 1875 nach, dafs Petroläther aus dem Galbanumharze nur das Oel auflöst, während das Harz darin völlig unlöslich ist. Meine Beobachtungen stimmen, wie ich bereits eingangs mitgeteilt habe, damit überein, und kann ich nur noch zufügen, dafs auch beim Schütteln der alkoholischen Harzlösung mit Petroläther, nur das Oel in den Petroläther übergeht. Hierauf habe ich auch meine früher beschriebene Methode zur Darstellung des Reinharzes aufgebaut. Das so auf kaltem Wege erhaltene Oel stellte eine gelbliche Flüssigkeit von fast Sirupdicke dar, die in Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht löslich war, von Alkohol aber schwerer aufgenommen wurde. Hirschsohn machte fast die gleichen Beobachtungen, benutzte aber zur Reinigung die Destillation mit Wasserdämpfen, wobei er ein mit dem Mössmer'schen identisches Oel erhielt.

Obwohl es zunächst nicht im Rahmen meiner Arbeit lag das Oel weiter zu berücksichtigen, führten mich doch zwei wesentliche Punkte darauf zurück:

I. Erhielt ich mit dem kaltgewonnenen Oele die prachtvolle Rot- dann Violett-Färbung mit Alkohol und Salzsäure, die ich bei dem völlig gereinigten Reinharze nicht mehr erhielt. Ein von Jahns 1867 dargestelltes fast farbloses Oel ergab die Reaktion nicht, während ein zweites Oel der Berner pharmakognostischen Sammlung

---

[1]) Ber. 21. 442.
[2]) Annal. 119. 257.
[3]) Berichte 1888. 164.
[4]) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland 1875.

von gelbem Aussehen und öliger Konsistenz die Reaktion wieder prachtvoll zeigte. Ein mir von E. Dietrich in Helfenberg gütigst zur Verfügung gestelltes destilliertes Oel gab dagegen keine Reaktion.

II. War es mir aufgefallen, dafs ich die von verschiedenen Autoren gefundenen freien Fettsäuren nirgends erhalten hatte. Der Gedanke lag also nahe, dafs dieses kalt gewonnene Oel ebenfalls Esternatur besitzen könne, wie ja von Schimmel & Cie [1]) durch eine Reihe von sehr interessanten Untersuchungen für verschiedene unzersetzt destillierte Oele bereits die Esternatur dargethan war.

Ich destillierte zu diesem Nachweise 20,0 des mit Petroläther ausgezogenen Öles mit Wasserdämpfen und erhielt ein Destillat, aus dem ich mit Petroläther ein fast farbloses Öl erhielt, in Geruch und Eigenschaften ganz mit dem Öle des Handels übereinstimmend, namentlich gab es über Chlorcalcium getrocknet und wiederholt fraktioniert, nicht mehr die Färbung beim Behandeln mit Salzsäure. Bei der Fraktionierung machte ich dieselbe Beobachtung wie Flückiger [2]), indem das Öl nicht unter 170° zu sieden begann, während das Quecksilber hierauf fortwährend und schliefslich über 300° stieg.

Das wässerige Destillat, welches ich grofsenteils von der oben schwimmenden Ölschicht mittels Scheidetrichter trennen konnte, reagierte stark sauer, und erhielt ich nach dem Ausschütteln mit Äther wenige Tropfen eines gelblich gefärbten, leicht flüssigen Liquidums, das intensiv nach Isovaleriansäure roch und ebenfalls stark sauer reagierte. Zur näheren Untersuchung erwies sich die erhaltene Menge als zu gering, auch mufste ich in Folge äufserer Umstände meine Arbeiten vorläufig unterbrechen. Immerhin läfst der der Baldriansäure spezifische Geruch ziemlich sicher auf ihr Vorhandensein schliefsen.

In dem Kolben aus dem die Destillation vorgenommen war, zeigte sich ein brauner schmieriger Rückstand, der mit Wasserdämpfen nicht übergetrieben werden konnte. Derselbe löste sich in Alkohol leicht, schwerer in Aether, ebenso löste er sich in Alkalien und fiel auf Säurezusatz wieder aus. Sorgfältig ausgewaschen

---

[1]) Schimmel's Jahresbericht 1893, vergl auch Tschirch, Pringsh. Jahrbücher 1893, S. 373.

[2]) Flückiger, Pharmakogn. III, 65.

und nach dem Trocknen in Äther gelöst, zeigte die Lösung neutrale Reaktion. Eine längere Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure ergab kein Umbelliferon, so dafs ich glaube die Behauptung aufstellen zu können, dafs das kalt mit Petroläther ausgezogene Öl ebenfalls einen flüssigen Ester darstellt, der möglicherweise grofsenteils aus Bornylvalerianat besteht, während das Terpen darin gelöst enthalten ist. Demnach wäre auch in dem ätherischen Öle des Galbanums ein Ölester vorhanden, der Ester eines Ölalkohols, die Tschirch unter dem Namen „Oleole" zusammenfafst.[2]) Eine weitere Stütze für das Vorhandensein des Bornylvalerianates könnte man darin erblicken, dafs sowohl das *Oleum valerianae,* das nach Schimmel grofsenteils aus Bornylvalerianat besteht, wie auch das Öl aus *Radix sumbuli* dieselbe Violettfärbung mit Salzsäure geben, wie das Galbanumöl. Die weitere Untersuchung dieses sowie anderer auf geeignete Weise erhaltener Umbelliferenöle gedenke ich wieder aufzunehmen.

Galbanum depuratum (Helfenberg).

E. Dieterich's Verdienst ist es, die gereinigten Gummiharze zuerst in den Handel gebracht zu haben, und zugleich durch Anwendung der Kremel'schen Zahlen den Weg zu einer rationellen Beurteilungsmethode der Gummiharze gegeben zu haben.

Zunächst ist es der Nachweis von Asche und in Spiritus löslichem worauf sich nach den Helfenberger Annalen[3]) die Untersuchung erstreckt. —

Dieterich fand in:

	Asche	Spirit. lösl.
Galbanum crud.	9,2 Prozent	63,6 Prozent
„ in granis	4,8 „	71,5 „
„ „	8,74 „	62,3 „
„ „	2,90 „	61,6 „
„ „	9,9 „	63,0 „
„ „	4,1 „	60,3 „
„ „	6,8 „	58,5 „
„ „	2,1 „	55,5 „
„ „	4,0 „	57,1 „
„ „	4,1 „	54,3 „
„ via humida depur.	2,1 „	92,1 „

[2]) Pringsheim's Jahrb. 1893, S. 373.
[3]) 1886. 9. 1887. 10.

Die Säure-, Ester- und Verseifungszahl lieferte ihm folgende Ergebnisse:

Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
44,8	88,6	133,4
26,1	82,1	108,2
32,6	83,1	115,7
33,8	133,3	167,1
53,0	140,0	193,0
48,0	152,0	200,0
62,0	179,0	241,0
64,0	172,0	236,0
66,8	153,0	219,8
30,4 [1]	91,4	121,8 [1]

Durch die Firma E. Dieterich wurde mir wiederholt in zuvorkommenster Weise Galbanum depuratum, sowie Rohgalbanum *(in massis)* und ätherisches Öl aus Galbanum zur Verfügung gestellt. Meine Beobachtungen über Aschegehalt etc. decken sich völlig mit den Dieterich'schen Angaben. Was das Sinken der Säure- und Esterzahl beim Galbanum dep. anbetrifft, so ist dies sehr erklärlich, indem nach Privatmitteilungen das ätherische Öl zunächt mit Wasserdämpfen übergetrieben wird und mit ihm die freien Fettsäuren, denn bei der schweren Verseifbarkeit des Galbanums, kann es sich lediglich um den flüssigen Ester handeln, der durch diese Behandlung verseift wird. Man könnte jedenfalls leicht von der Destillation Abstand nehmen und nur kalt mit Petroläther extrahieren und das unverseifte Öl dem depurierten Harze wieder zusetzten. Dann würde das *Galbanum depuratum* wirklich diesen Namen verdienen und allen Anforderungen der Pharmacopoe entsprechen. Denn ich konnte sowohl das freie Umbelliferon, als auch bei der Verseifung gebundenes nachweisen. Die Salzsäurereaktion des Rohgalbanums kommt dem Helfenberger Präparat ebenfalls zu, weshalb wohl ein Teil des Öles nicht völlig verseift sein dürfte.

Es ist lediglich das Sinken der Esterzahl, das bemerkbare Differenzen mit dem Rohgalbanum zeigt und dürfte daher bei Galbanum ganz allgemein eine Esterzahl von mindestens 130 zu fordern sein. Selbstverständlich müfste, wie auch schon Lüdy[2]) für die Benzoë gefordert hat, die Dauer der Verseifung genau normiert sein.

---

[1]) Sind die Zahlen für *Galbanum via humida* depuratum.

[2]) Archiv d. Pharmac. 1893, 508.

Besser noch wäre es bei den Galbanumsorten, wenn man 10,0 Galbanum mit Wasserdämpfen verseifte und direkt das Destillat titrierte, wobei lediglich die Säure aus dem flüssigen Ester titriert würde, was den Vorteil hätte, dafs bei den verhältnismäfsig geringen Schwankungen der gebräuchlichen Handelsware an ätherischem Öl die Normierung der Säure- und Esterzahl in engeren Grenzen möglich wäre.

Fasse ich die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit zusammen, so ergiebt sich für das von mir untersuchte Galbanum ein Gehalt an:

9,5 Proz. ätherischen Öles,
63,5 Proz. Spirit. lösl. Harz,
27,0 Proz. Unreinigkeiten und Gummi.

In dem Reinharze fand ich

ca. 20 Proz. gebundenes Umbelliferon,
ca. 50 Proz. Galbaresinotannol
und ca. 0,25 Proz. freies Umbelliferon.

Sommer hatte bei der trockenen Destillation 0,83 Proz. Umbelliferon erhalten.

Hirschsohn fand aufser den von mir nicht gefundenen und auch von ihm nicht näher untersuchten Harzsäuren 10 Proz. ätheriches Öl (jedenfalls unzersetzt), sowie neuerdings eine „Galbanumsäure“, die nach meinen Ausführungen nur Umbelliferon sein kann.

Die übrigen Litteraturangaben über Galbanum behandeln fast lediglich pyrogene Zersetzungsprodukte.

Dafs Umbelliferon, welches ich in so erheblicher Menge gebunden gefunden habe, beim Galbanum als Umbelliferon-Galbaresinotannoläther vorhanden sein mufs, wird gestützt dadurch, dafs:

I. Bei der Behandlung mit Kalilauge zunächst in der Kälte wieder die blaue Fluoreszenz, bei dem von freiem Umbelliferon befreiten Harze eintrat, welche infolge der Erhitzung verschwand durch Überführung des Umbelliferons in Umbellsäure.

II. Bei der Verseifung mit Säuren, und besonders verdünnter Schwefelsäure, Umbelliferon frei wurde, und als solches sowohl durch Reinigung mit Tierkohle und Auskrystallisieren, als auch

durch Sublimation erhalten und durch Schmelzpunkt und Verbrennung identifiziert wurde.

III. War das Galbaresinotannol sowohl im Stande Benzoyl- als Acetylverbindungen einzugehen, aus welchen durch Verseifung einerseits wieder Galbaresinotannol abgeschieden, andererseits Benzoësäure und Essigsäure frei wurden.

Da durch seine Eigenschaften das Galbaresinotannol als Alkoho anzusprechen ist, mufs auch seine Verbindung mit Umbelliferon ätherartig sein.

Dafs dem Galbaresinotannol, trotz seiner gänzlichen Verschiedenheit von Lüdy's Resinotannol bei der Behandlung mit Salpetersäure, wobei Lüdy zur Pikrinsäure und ich zur Kamphersäure gelangte, ebenfalls Gerbstoffreaktionen zukommen, dürfte wohl auch beim Galbaresinotannol Beziehungen zu den Gerbstoffen annehmen lassen, und daher die Bezeichnung Galbaresinotannol befürworten, während andererseits durch die Bildung der Kamphersäure und durch das Produkt der trocknen Destillation Beziehungen zu den Terpenen angenommen werden müssen.

Was das ätherische Galbanumöl betrifft, so glaube ich mit einiger Sicherheit nachgewiesen zu haben, dafs dasselbe erst durch die Destillation mit Wasserdämpfen zersetzt wird und das Destillat aufser dem Terpen (wahrscheinlich mit Sequiterpen gemischt) Baldriansäure enthält; ob der restierende amorphe Körper ein Alkohol ist, und ob er eventuell mit dem Galbaresinotannol identisch, werde ich später nachweisen.

Auch die Ansichten über die Reaktionen des Galbanums erfahren durch vorstehende Arbeit manches neue. So habe ich durch den Nachweis des freien Umbelliferons festgestellt, dafs die blaue Fluorescenz mit Ammoniak lediglich dem Umbelliferon zukommt. Ferner sicher gestellt, dafs die bei dem Erwärmen mit Kalilauge unter Zusatz von Chloroform eintretende Grünfärbung der Umbell säure zukommt, indem das Umbelliferon zunächst in diese übergeführt wird, da die Reaktion in der Kälte nur in konzentrierter Lösung nach tagelangem Stehen eintritt.

Das Eintreten der Violettfärbung beim Erwärmen mit Salzsäure und Alkohol ist eine Reaktion des ätherischen Öles und hat, da die Abwesenheit des Resorcins durch den Gang der Untersuchung, als

auch speziell durch das spektralanalytische Verfahren sicher erwiesen ist, mit Resorcin nichts zu thun. Ob diese Reaktion aber gleichzeitig eine Reaktion auf Bornylvalerianat ist, oder ob sie einem zweiten Körper zukommt, kann ich erst später entscheiden, da ich vorläufig reines Bornylvalerinat durch Schimmel & Cie. noch nicht erhalten konnte; das erhaltene Bornylacetat gab die Reaktion nicht, was darauf hindeutet, dafs dieselbe weder der Säure, noch dem Alkohol dieses Esters speziell zukommt, sondern wohl dem Baldriansäureester selbst.

Da es mir nicht möglich war dieses Jahr frisches Material von *Peucedanum galbaniflumm* bei einem unserer Cultivateure (Leichtlin, Baden-Baden; Seidel-Dresden) zu erhalten; mufste ich mich mit dem aus dem Harze ausgelesenen Wurzel- und Stengelstücken, sowie mit einigen ebenfalls ausgelesenen Schizocarpien begnügen. Aufserden sind die Milchsaftbehälter der persischen Umbelliferen bereits von Tschirch[1]) völlig erschöpfend studiert. Meine Beobachtungen sind lediglich eine Bestätigung der von Tschirch gefundenen Thatsachen, und ich kann daher auf dieselben verweisen.

Oel der Samen von Bilsenkraut.

Von H. Schwanert.

(Eingegangen am 15. II. 1894.)

Aus den reifen Samen von *Hyoscyamus niger* hat der hier 1892 verstorbene Dr. Marsson, früher Apothekenbesitzer in Wolgast, mit siedendem Weingeist ein fettes Öl ausgezogen, welches derselbe mir übergeben hatte; es ist von mir untersucht. Nach Brandis[1]) sollen die Bilsensamen neben 0,95 Proz. stearinartiger Substanz und 1,4 Proz. Wachs, 19,6 Proz. leicht und 4,6 Proz. schwer in Weingeist lösliches fettes Öl enthalten. Er beschreibt Bilsensamenöl als farbloses, ziemlich dünnflüssiges, geruchloses, milde schmeckendes fettes Öl von 0,913 spez. Gewicht, das sich noch nicht ganz in 60 T. kaltem absoluten Weingeist, reichlich in Äther löst, und läfst es unentschieden, ob es ein trocknendes fettes Öl ist, was Kirchhoff behauptet hatte. Das von mir untersuchte

---

[1]) Archiv der Pharmazie 224 (1886) 831 und Angew. Pflanzenanatomie 504.

[1]) N. Tr. 5, 1, 40. — Gmelin's Handbuch 7, 1235.

Bilsensamenöl stimmt in seinen Eigenschaften nicht ganz mit dem von Brandis beschriebenen überein: Es ist klar, schwach gelblichgrün gefärbt, neutral, geruchlos, schmeckt milde, indifferent, besitzt 0,9291 spez. Gew. bei 15⁰, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 48,6 T. 94prozentigen, in 17 T. absoluten Alkohol, in noch weniger siedenden Alkohol und sehr leicht in Äther; es ist ein nicht trocknendes Öl. Seine Bestandteile sind nicht besonderer Art: Hauptsächlich besteht es aus Oleïn, enthält wenig Palmitin, Spuren färbender Stoffe, ist frei von Alkaloiden, welche den Samen gleichzeitig mit dem Öl durch Weingeist hätten entzogen sein können. Ob das ursprünglich ausgezogene Öl von Alkaloiden besonders befreit worden ist, vermag ich nicht zu sagen.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Öles sind folgende Untersuchungen angestellt.

Es wurden 50 g Öl mit wässriger Natronlösung unter Erwärmen verseift, die wässrige Lösung der entstandenen Seife mit Salzsäure zersetzt. Es schied sich auf der Mischung gelbliche, dickflüssige Fettsäure aus, in welcher allmälig bei guter Kühlung geringe Mengen kleiner, federartig aneinander gereihter Krystalle ausschieden. Diese waren nach Trennung von der flüssig gebliebenen Fettsäure und Umkrystallisieren aus Weingeist weifs, schuppig, sie erschienen unter dem Mikroskop zu Drusen vereinigt, begannen bei 58—59⁰ zu erweichen, schmolzen aber erst bei 62⁰, waren mithin Palmitinsäure, deren Schmelzpunkt 62⁰ ist.

Die abgehobene flüssig gebliebene Fettsäure wurde mit Bleioxyd und Wasser längere Zeit im Wasserbade erhitzt und das entstandene Bleipflaster mit Äther übergossen, worin es sich fast ganz löste. Aus dieser Lösung schied sich nach Zusatz von Wasser und Salz. säure nach freiwilligem Verdunsten des Äthers ölige, gelbe Fettsäure aus. Sie wurde mit heifsem Wasser von Bleichlorid befreiet, dann in Ammoniak gelöst, aus der Lösung wurde durch partielle Fällung mit Baryumchlorid weifses Baryumsalz erhalten. Das zuerst gefällte war allerdings reines, ölsaures Baryum nicht, aber das darnach gefällte Salz war ölsaures Baryum:

0,3705 g = 0,125 g $BaSO_4$ = 19,83 Proz. Ba.

Ölsaures Baryum, $Ba(C_{18}H_{33}O_2)_2$ enthält 19,6 Proz. Baryum.

Die in überwiegender Menge ausgeschiedene flüssig gebliebene Fettsäure war demnach Ölsäure.

Zur Untersuchung, ob die Ölsäure, sowie die geringe Menge Palmitinsäure als Glyceride im Bilsensamenöl vorkommen, wurden 50 g Öl mit 33 g Bleioxyd und etwas Wasser im Wasserbade erhitzt. Das erhaltene weifse Bleipflaster gab bei wiederholtem Durchkneten mit Wasser einen Auszug, welcher mit Schwefelwasserstoff entbleiet beim Verdampfen im Wasserbade und zuletzt neben Schwefelsäure syrupdickes, gelbliches, süfs schmeckendes Glycerin hinterliefs, welches die Reichl'sche Reaktion [2]) zeigte: Eine Mischung von 2 Tropfen dieses Glycerins mit 2 Tropfen Phenol, 3—4 Tropfen Schwefelsäure auf 120° erhitzt, darauf mit Wasser verdünnt färbte sich nach Übersättigen mit Ammoniak schön violettkarminrot.

Ölsäure und die gefundene geringe Menge Palmitinsäure sind also als Glyceride, als Oleïn und Palmitin im Bilsensamenöl.

Das nach Ausziehen des Glycerins zurückgebliebene Pflaster mufste hauptsächlich basisches ölsaures Blei, mit wenig palmitinsaurem Blei gemengt sein. Es wurden daraus abermals die Säuren ausgeschieden. Zur Trennung des ölsauren Bleis von dem palmitinsauren Blei wurde dieses Mal das Pflaster aber nicht mit Äther behandelt, sondern nach Saunder's Angaben [3]) mit Weingeist von 0,82 spez. Gew. und 65° übergossen, die Mischung längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, dabei das Ganze öfter tüchtig durchgeschüttelt, die darnach abfiltrierte Lösung verdunstet und das zurückgebliebene Bleisalz, welches ölsaures Blei sein mufste, nach Zusatz von heifsem Wasser mit Salzsäure zersetzt. Die aufschwimmende gelbliche Ölsäure wurde nach Waschen mit warmem Wasser in Ammoniak gelöst. Die Lösung war schwer durch Filtrieren zu klären, dies gelang erst, nachdem sie mit Wasser sehr verdünnt länger gestanden hatte. Sie mufste ölsaures Ammonium enthalten, gab mit Baryumchlorid versetzt, bei partieller Fällung weifse, flockige Niederschläge von ölsaurem Baryum, welche gesondert abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen aus heifsem Weingeist krystallisiert wurden. Aber sie lösten sich schwer in

[2]) Dingler's Journal 235, 232.
[3]) Jahresbericht von Liebig u. Kopp, 1880, 831.

Weingeist, das ungelöst bleibende Salz wurde zähe, färbte sich gelblich, selbst das aus heifser weingeistiger Lösung bei ihrem Erkalten ausscheidende wurde zähe, haftete harzig an den Gefäfswandungen. Aber nach dem Trocknen neben Schwefelsäure war es weifs, zerreiblich, haftete leicht am Pistill. Während das zuerst gefällte Baryumsalz auch nach Umkrystallisieren aus Weingeist reines ölsaures Baryum nicht war, waren die später gefällten und aus Weingeist umkrystallisierten reines ölsaures Baryum:

0,3516 g = 0,119 g $BaSO_4$ = 19,9 Proz. Ba;
0,2516 g = 0,0851 g $BaSO_4$ = 19,53 Proz. Ba.
Ölsaures Baryum verlangt 19,6 Proz. Ba.

Dieses erhaltene ölsaure Baryum ballte schon in lauwarmem Wasser zusammen, schmolz in siedendem, gab beim Erwärmen eine zähe, gelblich weifse Masse, die in der Kälte fest, zerreiblich wurde, an der Luft wieder erweichte und feucht wurde. Das sind Eigenschaften des ölsauren Baryums, welche schon Gottlieb[4]) angegeben hat. Hinzuzufügen wäre, dafs reines ölsaures Baryum, ohne vorher getrocknet zu sein, bei längerem Auswaschen selbst mit kaltem Wasser allmälig etwas Baryum verliert, dabei gelblich, auch wohl zähe wird, darnach schwer zu trocknen ist. Das Waschwasser ist fortdauernd baryumhaltig. Wurden die zu verschiedenen Malen aus kalten wässrigen Lösungen von ölsaurem Ammonium mit Baryumchlorid gefällten weifsen, flockigen Baryumsalze längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschen, dann neben Schwefelsäure getrocknet, so enthielten sie anstatt 19,6 Proz. zwischen 16,2—15,78 Proz. Baryum, im Mittel 16,04 Proz., also für ölsaures Baryum um 3,6 Proz. zu wenig Baryum.

Wird dagegen gefälltes ölsaures Baryum statt mit Wasser mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, so zersetzt es sich nicht. Aus Bilsensamenöl gewonnenes ölsaures Baryum wurde mit verdünnter Weinsäurelösung im Wasserbade zersetzt. Es schied sich Baryumtartrat aus, die aufschwimmende Oelsäure wurde abgehoben, erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem warmen Wasser wiederholt durchgeschüttelt, darauf mit überschüssiger Ammoniaklösung gelinde erwärmt und gelöst. Auch diese Lösung war schwer durch Filtrieren zu klären, dies gelang erst nach Mischen mit wenig

[4]) Annalen der Chemie u. Pharmazie 57, 41.

Weingeist und Schütteln der Mischung. Aus dieser Lösung schied Baryumchlorid nach starkem Verdünnen mit Wasser sehr weifses Baryumsalz aus, das abfiltriert und lange mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, nach Trocknen neben Schwefelsäure sich als reines ölsaures Baryum erwies:

0,3795 g = 0,1251 g $Ba\,SO_4$, = 19,38 Proz. Ba;
ölsaures Baryum verlangt 19,6 Proz. Ba.

Es ist meiner Erfahrung nach besser, ölsaures Blei aus Bleipflaster mit Aether auszuziehen, als dazu 65° warmen Weingeist von 0,82 spez. Gew. zu verwenden, denn in letzterem löst es sich weit schwerer als in ersterem. Dem Rückstande, welcher beim Behandeln des aus Bilsensamenöl dargestellten Bleipflasters mit Weingeist ungelöst geblieben war, entzog Aether noch beträchtliche Mengen ölsauren Bleis. Aus dem darnach noch ungelöst gebliebenen Teil, in welchem etwas palmitinsaures Blei sein mufste, wurde Palmitinsäure abgeschieden: Er wurde mit heifsem Wasser und Salzsäure zerlegt, die aufschwimmende geschmolzene Säure abgehoben, mit heifsem Wasser gewaschen, vollständig entbleiet in heifsem Weingeist gelöst, die Lösung konzentriert; es schied sich bei ihrem Erkalten weifse Palmitinsäure in kleinen, schuppigen, zu Drusen vereinigten Krystallen aus, die bei 59° zu erweichen begannen, bei 62° schmolzen.

Die verhältnismäfsig geringe Menge Palmitin, welche nach vorstehender Untersuchung neben vielem Oleïn im Bilsensamenöl enthalten ist, ist nicht etwa ein Glycerid der Daturinsäure, welche von E. Gerard[1]) aus dem Oele von *Datura Strammonium* abgeschieden ist. Da *Hyoscyamus* und *Datura* einer Pflanzenfamilie angehören, wäre das nicht unwahrscheinlich, aber es ist nicht der Fall. Daturinsäure soll der Margarinsäure, $C_{17}\,H_{34}\,O_2$ entsprechend zusammengesetzt sein und bei 55° schmelzen. Die aus Bilsensamenöl gewonnene feste Säure dagegen erweicht erst bei 58°, schmilzt dann bei 62°, und ist nicht nur nach ihrem höheren Schmelzpunkt von Daturinsäure verschieden, sondern auch in ihrer Zusammensetzung, die mit der der Palmitinsäure am besten übereinstimmt:

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [6], 27, 549.

0, 1314 g neben Schwefelsäure getrockneter fester Säure aus Bilsensamenöl gaben 0,3577 g CO_2 und 0,1428 g H_2O, = 74,24 Proz. C und 12.07 Proz. H.

Palmitinsäure verlangt 75,0 Proz. C und 12,5 Proz. H.

Daturinsäure verlangt 75,55 Proz. C und 12,59 Proz. H.

Die verhältnismäfsig grofse Menge Oleïn im Bilsensamenöl ist kein Glycerid der Leinölsäure, $C_{16} H_{18} O_2$, das in trocknenden Oelen vorkommt. Allerdings wird Bilsensamenöl, wenn es auf einer Glasscheibe in dünner Schicht der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei 40—50 ⁰ ausgesetzt wird, allmälig zähe, giebt zuletzt eine leimähnliche, schneidbare Masse, wird aber nicht ganz hart; es ist deshalb meines Erachtens kein eigentlich trocknendes Oel, zumal es auch beim Einwirken von salpetriger Säure gröfstenteils in festes, weifses Elaidin übergeht, das aus Leinölsäureglycerid enthaltenden Oelen nicht entsteht. Dann enthält auch das Baryumsalz der aus Bilsensamenöl gewonnenen Oelsäure nach vier verschiedenen Bestimmungen 19,38—19,9, im Durchschnitt 19,66 Proz. Baryum, was 19,6 Proz. des ölsauren Baryums entspricht, während leinölsaures Baryum 21,44 Proz. Baryum verlangt. Ebenso ist das Oleïn des Bilsensamenöls kein Glycerid der Ricinolsäure, $C_{18} H_{34} O_3$, da deren Baryumsalz 18,74 Proz. Baryum enthält.

Ich habe auch die Hübl'sche Zahl, auch die Gantter'sche Zahl für das Bilsensamenöl bestimmt. Im Durchschnitt von sechs Bestimmungen wurde nach Hübl's Methode bei gefundenen Grenzwerten von 154,5—157,6 für das Oel 156,25 als Jodzahl gefunden. Das ist fast die Jodzahl für Leinöl, welche Hübl bei Grenzwerten von 156—160 zu 158 bestimmt hat. Doch ist das Bilsensamenöl kein eigentlich trocknendes Oel wie Leinöl. Im Durchschnitt von sechs Bestimmungen wurde nach Gantter's Methode[2]) bei gefundenen Grenzwerten von 60,44—66,94 für das Oel 64,48 als Jodzahl gefunden. Das ist nicht die Hälfte der nach Hübl's Methode bestimmten Jodzahl. Die nach Gantter's Methode bestimmten Grenzwerte liegen zwar weiter auseinander als die nach Hübl's Methode bestimmten, die nach beiden Methoden gewonnenen Durchschnittszahlen stehen aber ziemlich im Verhältnis von 5:2. Die Verschiedenheit der Jodzahlen läfst sich meines Erachtens nur daraus

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 32, 181.

erklären, dafs bei Bestimmung der Jodzahl nach Hübl's Methode bei Gegenwart von freiem Jod auch das Quecksilberchlorid an der Reaktion auf ungesättigte Fettsäuren und ihre Glyceride teilnimmt, dafs nicht nur Jod-, sondern auch Chlor-Additionsprodukte der Fettsäuren entstehen, also bei der Reaktion ein Teil des angewandten Jods sich mit den Fettsäuren, ein anderer mit dem Quecksilber verbindet, welches Chlor an die Fettsäuren abgegeben hat. Nach Gantter's Methode wird nur Jod von den Fettsäuren aufgenommen, denn Quecksilberchlorid wird dabei gar nicht verwendet. Die Menge des Jods, welche von ungesättigten Fettsäuren und ihren Glyceriden wirklich aufgenommen wird, ergiebt sich meines Erachtens aus der Gantter'schen Zahl, aber es können sowohl diese wie die Hübl'sche Zahl dazu dienen, die Menge der ungesättigten Fettsäuren oder ihrer Glyceride in Fetten relativ zu bestimmen.

Greifswald, den 14. Februar 1894.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

50. Ueber das Canadin,

ein drittes Alkaloid des Rhizoms von *Hydrastis canadensis.*

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 10. I. 1894.)

Von den Alkaloiden des Rhizoms von *Hydrastis canadensis* sind bisher nur das Berberin und das Hydrastin genauer studiert worden, wogegen über die übrigen alkaloidartigen Bestandteile dieser offizinellen Droge, speziell über das sogenannte Xanthopuccin (Canadin), wie aus Nachstehendem hervorgeht, keinerlei positive Angaben vorliegen. Nach den spärlichen Notizen, welche sich in der Literatur über die Nebenalkaloide des Hydrastisrhizoms finden, mufs es sogar zweifelhaft erscheinen, ob in demselben neben Berberin und Hydrastin überhaupt noch weitere Basen vorhanden sind.

Die ersten Angaben über ein drittes Hydrastisalkaloid machte im Jahre 1873 A. K. Hale,[1]) nachdem es ihm gelungen war aus den Mutterlaugen von der Hydrastindarstellung einen Körper zu isolieren.

[1]) Jahresb. d. Pharmaz. 1875, 123.

der sich in seinem Verhalten von dem Berberin und dem Hydrastin unterschied. Die wenigen, für dieses neue Alkaloid von Hale angegebenen Reaktionen fanden alsbald durch Prescott,[2]) sowie auch durch J. C. Burt,[3]) welcher das Sulfat und Hydrochlorid desselben darstellte, eine Bestätigung und Vervollständigung.

Mit der von Hale, Prescott und Burt beobachteten Base dürfte das von H. Lerchen[4]) als Xanthopuccin bezeichnete Hydrastisalkaloid wohl identisch sein.

Da genannte Forscher dieses neue Alkaloid keineswegs in chemischer Reinheit zur Verfügung hatten, es in Folge dessen auch nicht der Analyse unterwarfen, vielmehr sich zur Charakterisierung desselben nur einiger, zum Teil recht fragwürdiger Reaktionen bedienten, so konnte es nicht überraschen, dafs die Existenz dieser Base von Lloyd,[5]) einem genauen Kenner der Hydrastisalkaloide, überhaupt bezweifelt wurde. Der Ansicht von Lloyd schlofs sich auch F. B. Power[6]) an, wenigstens äufserte er sich in einer dem Hydrastin gewidmeten Abhandlung bezüglich jenes dritten Hydrastisalkaloids in folgender Weise:

„Das behauptete Vorhandensein eines dritten Alkaloids in der Wurzel von *Hydrastis canadensis,* welches von Hale, Burt und Lerchen beobachtet und von letzterem Xanthopuccin genannt wurde, und welches in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine tiefbraune und mit Kaliumferrocyanid eine grünblaue Reaktion geben soll, mufs verneinend beantwortet werden. Die Darstellung eines solchen gelang Prof. Lloyd nicht, obwohl er die Alkaloide von Tausenden von Pfunden Hydrastiswurzel darstellte und isolirte."

Wenn ich auf Grund letzterer Notiz in einem auf der Naturforscherversammlung in Halle (1891) gehaltenen Vortrage[7]) bezüglich des Canadins erwähnte, dafs mir dieses, bereits von E. Wilhelm[8]) in meinem Laboratorium in kleiner Menge isolirte Alkaloid, dessen Existenz von Power in Abrede gestellt wurde, durch E. Merck in Darmstadt in beträchtlicher Menge übermittelt und auch von mir selbst von neuem dargestellt sei, so lag mir hierbei der Gedanke vollständig fern, Herr Prof. Power habe seiner Zeit die Beobachtung von Wilhelm in irgend einer Weise in Zweifel gestellt. Es mufste dies a priori gänzlich ausgeschlossen sein, da Herr Power obige Ansicht bereits 4 Jahre vor dem Erscheinen der Wilhelm'schen Arbeit aussprach. Unter diesen

---

[2]) Ibidem.
[3]) Kopp-Will'scher Jahresber. 1878, 784.
[4]) Jahresber. d. Pharmaz. 1878, 144.
[5]) Ibidem 1883/84, 356.
[6]) Pharm. Rundschau 1884, II, 214.
[7]) Apotheker-Zeit. 1891, No. 77.
[8]) Dieses Archiv 1888.

Umständen mufste es mich überraschen, dafs Herr Prof. Power[1]) meine auf der Naturforscherversammlung in Halle gemachten, obigem Referat der Apothekerzeitung entsprechenden kurzen Angaben über das Canadin als einer Berichtigung bedürfend erachtete, da er niemals eine Untersuchung der Drogue unternommen, auch längere Zeit nichts über diesen Gegenstand vor dem Erscheinen der Wilhelm'schen Arbeit publiziert und mithin auch die Untersuchungen desselben in keiner Weise in Zweifel gezogen habe.

Bei den Untersuchungen der Berberisalkaloide, mit denen ich mich seit mehr als 10 Jahren, im Verein mit mehreren meiner Schüler, beschäftige, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dafs Berberin und Hydrastin wohl die wesentlichen, keineswegs aber die ausschliefslichen Alkaloide sind, die in dem Rhizom von *Hydrastis canadensis* vorkommen. Die Mengen, in denen diese Nebenalkaloide in dieser Drogue auftreten, sind jedoch so klein, dafs es mir bei der successiven Verarbeitung von 50 Ko. Hydrastiswurzel bisher nur gelang erst eine von diesen Basen, die vielleicht mit dem Xanthopuccin Lerchen's und den Alkoloiden Hale's, Prescott's und Burt's identisch ist, in etwas gröfserer Menge zu isolieren. Das Hydrochlorid desselben Alkaloids wurde mir später von der Firma E. Merck in Darmstadt in etwas beträchtlicherer Menge in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt, so dafs ich Herrn L. Deichmann veranlassen konnte diese Base etwas näher zu untersuchen. Hierbei stellte es sich unzweifelhaft heraus, dafs dieses Alkaloid wesentlich verschieden ist von dem Berberin und von dem Hydrastin, obschon es zu ersterem in naher Beziehung steht.

Es mag dieses dritte Hydrastisalkaloid vorläufig mit dem Namen „Canadin“ belegt werden. Die von Lerchen, in Rücksicht auf die vermeintliche Gelbfärbung, hierfür gewählte Bezeichnung „Xanthopuccin“ habe ich als unzweckmäfsig gestrichen, da weder die freie Base, noch ihre Salze gelb gefärbt sind.

L. Deichmann[2]) sprach das Canadin auf Grund der Daten, welche er bei der Analyse der Base selbst, sowie einiger ihrer Salze erhielt, vorläufig als Dihydromethylberberin an.

Nach Abschlufs der Deichmann'schen Untersuchungen hatte Herr E. Merck-Darmstadt die grofse Liebenswürdigkeit mir ein

[1]) Pharm. Rundschau 1891, 263.
[2]) Inauguraldissert. Rostock 1892.

weiteres, relativ beträchtliches Quantum dieses wertvollen Alkaloids in Gestalt seines Hydrochlorids *(Canadinum hydrochloricum)* zu überlassen, wofür ich nicht verfehle auch an dieser Stelle ihm meinen verbindlichen Dank auszusprechen. Durch diese Liberalität war ich in die angenehme Lage versetzt, die fragmentarischen, nur mit beschränktem Materiale ausgeführten Untersuchungen Deichmann's wieder aufzunehmen. Hierbei hat sich herausgestellt, dafs das Canadin nicht als Dihydromethylberberin, sondern als ein, mit dem Hydroberberin isomeres Tetrahydroberberin zu betrachten ist. Wenn die von L. Deichmann bei der Untersuchung des Canadins erzielten analytischen Daten zu der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ und nicht zu der von mir ermittelten $C_{20}H_{21}NO_4$ führten, so liegt die Ursache hieran vermutlich in dem Umstande, dafs in dem Deichmann'schen Materiale noch eine geringe Menge eines anderen, schwierig zu trennenden Alkaloides vorhanden war.

Darstellung. Die Isolierung des Rohcanadins ist, wenn man von der geringen Menge absieht, in welcher es nur in dem Hydrastisrhizom vorkommt, an sich mit keinen besondereren Schwierigkeiten verknüpft. Es mufs daher überraschen, dafs Lloyd, obschon er die Alkaloide aus Tausenden von Pfunden Hydrastiswurzel darstellte (s. oben), das Vorkommen des Canadins vollständig übersehen hat. Schon 1 Ko. Hydrastisrhizom ist ausreichend, um darzutun, dafs in dieser Droge, neben Berberin und Hydrastin, wenigstens noch ein Alkaloid, wenn auch nur in geringer Menge vorkommt.

Zur Isolierung des Canadins verwendete ich das Rohhydrastin, welches aus den genügend konzentrierten, mit Hülfe von essigsäurehaltigem Wasser bereiteten Hydrastisauszügen durch Zusatz von Ammoniak als graubrauner Niederschlag ausfällt. Letzterer wurde nach dem Auswaschen und Abpressen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die filtrierte Lösung mit etwas Salpetersäure versetzt und dann 1—2 Tage der Ruhe überlassen. Die hierdurch bewirkte Abscheidung wurde alsdann in heifsem Wasser gelöst, aus dieser Lösung die freie Base durch Ammoniak wieder abgeschieden, letztere hierauf durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure von Neuem in das Sulfat verwandelt und die mäfsig verdünnte Lösung desselben abermals mit etwas Salpetersäure versetzt. Diese Operationen habe ich so oft wiederholt, bis durch den Zusatz der Salpetersäure eine weifse,

nur noch einen Stich ins Blafsgelbe zeigende, rein krystallinische Abscheidung erfolgte. Aus diesem, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Nitrat habe ich dann die freie Base dargestellt und letztere zunächst aus siedendem Ligroin und schliefslich aus Alkohol umkrystallisiert.

Auf diese Weise resultierten weifse, nadelförmige Krystalle, welche bei 132—133° schmolzen. Die gleichen Eigenschaften besafs auch die aus dem Merck'schen *Canadium hydrochloricum* abgeschiedene und durch Umkrystallisation in der nämlichen Weise gereinigte Base.

Da das in obiger Weise isolierte Alkaloid durchaus die Eigenschaften eines einheitlichen, chemisch reinen Körpers besafs, wurde dasselbe direkt der Analyse unterworfen, nachdem es im Exsiccator bei Lichtabschlufs getrocknet war. Bei 100° konnte ein weiterer Gewichtsverlust nicht konstatiert werden. Die Analyse selbst ergab folgende Werte:

1. 0,2949 g Substanz lieferten 0,7559 g CO_2 und 0,1554 g H_2O.
2. 0,3478 „ „ „ 0,8851 „ „ „ 0,1826 „ „
3. 0,3314 „ „ „ 0,8478 „ „ „ 0,1787 „ „
4. 0,2792 „ „ „ 0,7109 „ „ „ 0,1575 „ „

	1.	2.	3.	4.
C	69,90	69,39	69,76	69,44
H	5,85	5,83	5,99	6,26

Diese analytischen Daten standen zu meiner Ueberraschung keineswegs mit denen im Einklang, welche Deichmann seiner Zeit bei der Untersuchung des Canadins erhielt: im Mittel C: 71,4; H: 6,2. Es mufste sich daher die Vermutung aufdrängen, dafs das analysierte Alkaloid, trotz seiner einheitlichen Beschaffenheit, doch noch durch eine andere, kohlenstoffärmere Verbindung verunreinigt war. Ich habe daher das gesammte mir zur Verfügung stehende Alkaloid in das Sulfat verwandelt und die wässerige, nur schwach gelblich gefärbte Lösung desselben freiwillig verdunsten lassen. Hierbei schieden sich allmälig grofse, farblose, tafelförmig ausgebildete Krystalle aus, die nur in dicker Schicht einen geringen Stich ins Gelbliche zeigten. Dieselben wurden gesammelt und in der nämlichen Weise nochmals umkrystallisiert. Aus diesem absolut reinen, durchaus einheitlichen Materiale habe ich schliefslich die freie Base wieder abgeschieden und letztere dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Das auf diese Weise gereinigte Canadin bildete weifse, etwas seidenglänzende Nadeln, welche bei 132,5° schmolzen. Bei der Aufbewahrung im Lichte nahm die Base allmälig eine gelbe Färbung an. In Wasser ist das Canadin unlöslich, dagegen löst es sich ziemlich leicht in Alkohol, besonders beim Erwärmen, weniger leicht in heifsem Ligroin. Von Aether, Chloroform und Benzol wird es in beträchtlicher Menge gelöst. Die Salze dieses Alkaloids mit anorganischen Säuren, namentlich das Nitrat, Hydrochlorid und Hydrobromid, sind in Wasser, besonders bei Ueberschufs von freier Säure, schwer löslich. Eine Ausnahme hiervon macht das ziemlich leicht lösliche Sulfat.

Die alkoholische Lösung des Canadins zeigt gegen Lakmus und gegen Phenolphtaleïn neutrale Reaktion; dieselbe lenkt den polarisierten Lichtstrahl stark nach links ab. Das Gleiche ist auch bei der wässerigen Lösung der Canadinsalze der Fall.

Das lufttrockene Canadin verlor über Schwefelsäure und bei 100° nichts an Gewicht. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Base ergaben folgende Daten:

1. 0,2543 g Substanz lieferten 0,658 g CO_2 u. 0,1428 g H_2O
2. 0,2192 „ „ „ 0,552 „ „ „ 0,1260 „ „
3. 0,1767 „ „ „ 0,4569 „ „ „ 0,1064 „ „
4. 0,1905 „ „ „ 0,4943 „ „ „ 0,1060 „ „
5. 0,1693 „ „ „ 0,4382 „ „ „ 0,0966 „ „
6. 0,2652 „ „ „ nach Dumas 9,7 ccm N. bei 15° und 749 mm Druck.
7. 0,251 „ „ „ 0,0122 g NH_3 nach Will-Varrentrapp.

	Gefunden							Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	$C_{20}H_{21}NO_4$
C	70,57	70,73	70,38	70,76	70,59	—	—	70,79
H	6,23	6,38	6,69	6,02	6,34	—	—	6,19
N	—	—	—	—	—	4,27	4,00	4,13

Die vorstehenden Werte führen, unter Berücksichtigung der bei der Analyse der Canadinsalze gefundenen Daten zu der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$, einer Formel, durch welche auch die prozentische Zusammensetzung des Hydroberberins zum Ausdruck gelangt.

Das Verhalten des Canadins gegen Alkaloidreagentien fand ich im Wesentlichen im Einklange mit den bezüglichen Angaben von Deichmann (l. c.) und K. von Bunge[1]), eines Forschers, der

sich in der Zwischenzeit mit der physiologischen Wirkung dieses Alkaloids unter R. Kobert's Leitung eingehend beschäftigte. Dagegen konnte ich die von Prescott (l. c.) angegebenen, an und für sich sehr unwahrscheinlichen Canadinreaktionen nicht bestätigen, da die wässerige Lösung des Canadinhydrochlorids weder auf Zusatz von Eisenchlorid, noch von Kaliumferrocyanid eine Veränderung erleidet. Die von Prescott hierbei beobachtete braunschwarze, bezüglich blaugrüne Färbung dürfte nur in dem Umstande eine Erklärung finden, dafs das von diesem Forscher isolierte Hydrastisalkaloid keine einheitliche Verbindung war.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Canadin zunächst mit gelb licher Farbe, die allmälig einen Stich ins Rötliche annimmt; bei längerem Stehen an der Luft tritt in dieser Lösung, vom Rande aus fortschreitend, eine starke milchige Trübung ein. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. löst das Alkaloid mit gelber Farbe. Erdmann'sches Reagens ruft vorübergehend eine olivengrüne Färbung hervor, die jedoch bald in braunrot übergeht. In ähnlicher Weise verhält sich auch das Froehde'sche Reagens. Vanadinschwefelsäure löst das Canadin mit olivengrüner, alsbald in schwarzbraun übergehender Farbe.

Bei dem ziemlich negativen Charakter der vorstehenden Reaktionen, mufs es als bemerkenswert erscheinen, dafs in anderer Beziehung das Canadin in seinem Verhalten an das Morfin, das Hydrastin, das Oxyacanthin und das Berbamin erinnert:

Fügt man zu einer mit wenig Eisenchlorid versetzten verdünnten Ferricyankaliumlösung eine geringe Menge eines Canadinsalzes, so tritt alsbald eine blaugrüne, durch Bildung von Berlinerblau bedingte Färbung ein. Aus Jodsäurelösung machen die Canadinsalze allmälig Jod frei. Streut man auf konzentrierte Schwefelsäure, die mit etwas Canadin verrieben ist, Basisch-Wismutnitrat, so tritt alsbald eine braunschwarze Färbung der Mischung ein.

Zu Heilzwecken kann das Canadin nach den eingehenden Untersuchungen von K. von Bunge (l. c.) nicht verwendet werden.

Bei der Bestimmung der Molekulargröfse des Canadins nach dem Verfahren von Raoult ermittelte L. Deichmann (l. c.),

---

[1]) Inauguraldissertation. Dorpat 1893.

unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, Werte, welche auch mit der von mir acceptierten Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ im Einklang stehen.

Gefunden (L. Deichmann)		Berechnet für
1.	2.	$C_{20}H_{21}NO_4$
357,1	341,2	339

Die von L. Deichmann (l. c.) nach dem Verfahren von Zeisel[11]) ausgeführten Methoxylbestimmungen beweisen, dafs das Canadin, ebenso wie das Berberin, Hydroberberin und Hydrastin zwei Methoxylgruppen: $O.CH_3$, enthält.

	Gefunden (L. Deichmann)			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{18}H_{15}NO_2(O.CH_3)_2$
$O.CH_3$	18,05	18,10	17,87	18,29

Das Canadin zeigt in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften eine gewisse Aehnlichkeit mit einem Alkaloid, welches F. Adermann[1]) aus den Knollen von *Corydalis cava* isolierte und als „hydroberberinartiges" Alkaloid A: $C_{21}H_{23}NO_4$, bezeichnete. Nach den Untersuchungen von J. Dobbie und A. Lauder[2]) ist letztere Base jedoch identisch mit dem Corydalin, welchem diese Forscher die Formel $C_{22}H_{29}NO_4$ zuerteilen. Von einer Identität von Corydalin und Canadin kann, abgesehen von der Verschiedenheit der Zusammensetzung beider Alkaloide, nicht die Rede sein, da das Corydalin vier, das Canadin dagegen nur zwei Methoxylgruppen enthält. Ob sonst Beziehungen zwischen diesen beiden Alkaloiden obwalten, mag vorläufig dahingestellt bleiben.[3])

---

[1]) Inanguraldissertation Dorpat 1890.

[2]) Chem. Centralbl. 1892, II, 220.

[3]) Die Alkaloide der Knollen von *Corydalis cava* sind vor 6 Jahren auf meine Veranlassung von Herrn C. Noelle untersucht worden. Es gelang damals drei gut krystallisierende Alkaloide aus dieser Droge zu isolieren, von denen das eine bei 134—135⁰, das andere bei 199⁰ und das dritte bei 218⁰ schmolz. Diese Basen, welche wohl identisch sein dürften mit denen, welche in der jüngsten Zeit von Dobbie und Lauder, von E. Merck und von M. Freund und Josephy beschrieben sind, hat Herr Noelle seiner Zeit, sowohl als solche, als auch in Gestalt ihrer Salze analysiert und auch sonst nach verschiedenen Richtungen hin untersucht. Diese Untersuchungen sind jedoch bisher noch nicht publiziert worden, da Herr Noelle leider durch den Tod an der Abrundung derselben verhindert wurde.

Von diesen Corydalisbasen zeigt die bei 134—135⁰ schmelzende, von Dobbie und Lauder als Corydalin bezeichnete, welche in den von Herrn Noelle untersuchten Corydalisknollen als hauptsächlicher

Canadinsulfat: $C_{20}H_{21}NO_4, H_2SO_4$.

Das Canadinsulfat, welches ich als Ausgangsmaterial zur Darstellung des reinen Canadins verwendete, bildete grofse, farblose, tafelförmig ausgebildete Krystalle, die sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser mit saurer Reaktion auflösten. Im nicht vollständig gereinigten Zustande besitzt dieses Sulfat eine blafsgelbe Farbe. K. von Bunge (l. c.) beschreibt das Canadinsulfat als gelbgefärbte, doppelbrechende, glänzende Krystalle, welche nach den krystallographischen Untersuchungen von St. J. Thugott dem monoklinen System angehören.

Das Canadinsulfat verliert bei 100° nichts an Gewicht. Die Analysen desselben ergaben folgende Zahlen:

1. 0,7817 g lieferten 0,4173 g $BaSO_4$
2. 0,7359 g „ 0,3975 g „
3. 0,5493 g „ 1,1091 g CO_2 u. 0,2637 g H_2O
4. 0,3966 g „ 0,7964 g CO_2 u. 0,2120 g H_2O

	Gefunden				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{20}H_{21}NO_4, H_2SO_4$
H_2SO_4	22,44	22,57	—	—	22,42
C	—	—	55,06	54,76	54,92
H	—	—	5,33	5,93	5,26

Neben dem im Vorstehenden beschriebenen, in farblosen, kompakten Tafeln krystallisierenden Sulfat schieden sich, namentlich aus den Mutterlaugen, nicht unbeträchtliche Mengen gelblicher, zu grofsen Büscheln gruppierter Nadeln aus. Letztere Krystalle konnten auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht farblos erhalten werden. Dieselbe erwiesen sich als krystallwasserhaltig.

Bestandteil enthalten war, eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Canadin. Läfst schon das Verhalten beider Alkaloide am Licht: eintretende Gelbfärbung —, eine solche erkennen, so tritt dieselbe in noch viel bemerkenswerterer Weise auf in dem Verhalten gegen Jod.

Versetzt man die vollständig farblose alkoholische Lösung des Corydalins tropfenweise mit alkoholischer Jodlösung, so verschwindet die braune Färbung der letzteren vollständig, indem die Mischung sich rein citronengelb färbt. Gleichzeitig nimmt dieselbe saure Reaktion an. Beim längeren Stehen scheiden sich alsdann aus dieser Flüssigkeit intensiv gelb gefärbte Krystalle eines Hydrojodids ab, welche in der Farbe und in dem Verhalten an das Berberinhydrojodid erinnern. Diese Umwandlung des farblosen Corydalins in dieses gelbe Hydrojodid erfolgt vollständiger, wenn die alkoholische Lösung desselben mehrere Stunden lang mit Jod im Ueberschufs auf 100° erhitzt und das hierdurch gebildete Perjodid alsdann mit Schwefelwasserstoff versetzt wird. Das Canadin wird unter den gleichen Bedingungen,

Die Vermutung, dafs in diesen nadelförmigen, blafsgelben Krystallen das Sulfat einer zweiten, von dem Canadin verschiedenen Base vorliegen könnte, hat sich nicht bestätigt. Der Schwefelsäuregehalt dieses Sulfats war nach dem Trocknen bei 100° der nämliche, wie der zuvor erhaltenen farblosen, wasserfreien Krystalle. Auch die aus diesem fraglichen Sulfat abgeschiedene freie Base stimmte nach dem Umkrystallisieren in der Form, in dem Schmelzpunkt, in den Reaktionen und in der Zusammensetzung mit dem Canadin überein. Es konnte in diesen nadelförmigen Krystallen somit nur eine krystallwasserhaltige Form des gewöhnlichen Canadinsulfats vorliegen. Diese Annahme fand eine Bestätigung durch die Beobachtung, dafs aus der Mutterlauge des vollkommen farblosen, wasserfreien Canadinsulfats nicht selten auch jene gelblichen, nadelförmigen Krystalle resultierten, umgekehrt aber auch beim Umkrystallisieren der letzteren gelegentlich wieder kleinere oder gröfsere Mengen von farblosen, wasserfreien Tafeln oder Blättchen erhalten wurden.

Der Gewichtsverlust, welchen diese Nadeln bei 100° erlitten, war ein schwankender; meist entsprach derselbe jedoch der Formel $C_{20}H_{21}NO_4, H_2SO_4 + H_2O$. Es wurden gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4, H_2SO_4 + H_2O$
H_2O	4,0	3,03	2,61	4,37	6,10	4,31	4,39	3,95

Der Gehalt an Schwefelsäure läfst sich sowohl in diesem, als auch in dem gewöhnlichen Canadinsulfat durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, bestimmen.

1. 0,3373 g des bei 100° getrockneten Sulfats erforderten 15,40 ccm $^1/_{10}$-N. Kalilauge
2. 0,3848 g lieferten 0,205 g $BaSO_4$

---

wie aus Nachstehendem hervorgeht in jodwasserstoffsaures Berberin übergeführt. Da das Canadin zwei, das Corydalin nach Dobbie und Lauder vier Methoxylgruppen enthält, so ist, unter Berücksichtigung der von Dobbie u. Lauder und von Freund u. Josephy für letztere Base aufgestellten Formeln, sowie der Aehnlichkeit desselben mit dem Canadin in dem Verhalten gegen Jod, die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs das Corydalin zu dem Canadin und Berberin in naher Beziehung steht. Ich behalte mir vor das Corydalin und die übrigen, aus dem Noelle'schen Nachlafs in meinem Besitz befindlichen Corydalisalkaloide nach dieser Richtung hin einer weiteren Prüfung zu unterziehen.

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C_{20}H_{21}NO_4, H_2SO_4$
H_2SO_4	22,37	22,40	22,42

Die aus diesem nadelförmigen Sulfat abgeschiedene freie Base bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weifse, nadelförmige, bei 132,5° schmelzende Krystalle. Die Analyse der über Schwefelsäure, bei Lichtabschlufs getrockneten Base ergab folgende Werte:

0,1875 g Substanz lieferten 0,4852 g CO_2 und 0,1323 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$
C	70,56	70,96
H	5,98	6,19

Auch das aus diesem gelblichen Sulfat dargestellte Hydrochlorid, sowie das aus letzterem gewonnene Platin- und Golddoppelsalz entsprachen in dem Aeufseren und in der Zusammensetzung den entsprechenden Verbindungen des Canadins.

Canadinhydrochlorid: $C_{20}H_{21}NO_4, HCl$.

Fügt man zur wässerigen Auflösung des reinen Canadinsulfats Salzsäure, so entsteht, je nach der Konzentration der Lösung, ein weifser, krystallinischer Niederschlag; eine durchscheinende, weifsliche Gallerte oder allmälig ein Haufwerk von kleinen, weifsen, etwas glänzenden Blättchen. Diese Ausscheidungen bestehen sämtlich aus Canadinhydrochlorid; die bisweilen entstehende Gallerte geht beim Schütteln oder gelinden Erwärmen, namentlich nach Zusatz eines Salzsäureüberschusses, alsbald auch in weifse Kryställchen über.

Das Canadinhydrochlorid löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, besonders bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, leichter wird es von siedendem Wasser gelöst. Diese Lösungen reagieren neutral. Bei Luft- und Lichtzutritt nimmt es allmälig eine gelbliche Farbe an. Über Schwefelsäure und bei 100° erleidet es keinen Gewichtsverlust.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

1. 0,2332 g lieferten 0,5454 g CO_2 und 0,1205 g H_2O
2. 0,248 g „ nach Carius 0,0952 g AgCl.

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C_{20}H_{21}NO_4, HCl$
C	63,89	—	63,91
H	5,76	—	5,85
HCl	—	9,76	9,72

Canadinnitrat: $C_{20}H_{21}NO_4, HNO_3$.

Das Canadinnitrat bildet, entsprechend dem Canadinhydrochlorid dargestellt, weifse, glänzende, kleine Blättchen, welche in kaltem Wasser noch weniger löslich sind, als die Krystalle des Hydrochlorids. Auch dieses Salz enthält kein Wasser. Die Analysen desselben ergaben folgende Werte:

1. 0,2754 g lieferten 0,6007 g CO_2 und 0,135 g H_2O
2. 0,3105 g „ 0,6749 g „ „ 0,1542 g „

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C_{20}H_{21}NO_4, HNO_3$
C	59,48	59,27	59,79
H	5,44	5,51	5,47

Canadinplatinchlorid: $[C_{20}H_{21}NO_4, HCl]_2PtCl_4$.

Dieses Doppelsalz scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zu wässeriger Canadinhydrochloridlösung als gelber, amorpher, auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch werdender Niederschlag aus. Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1402 g lieferten 0,0249 g Pt
2. 0,1410 g „ 0,0243 g „

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$[C_{20}H_{21}NO_4, HCl]_2PtCl_4$
Pt	17,76	17,66	17,88

Canadingoldchlorid: $C_{20}H_{21}NO_4, HCl + AuCl_3$.

Entsprechend dem Platindoppelsalz dargestellt, bildet diese Verbindung einen rotbraunen, flockigen Niederschlag. Die bei 100° getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse folgende Werte:

1. 0,4855 g lieferten 0,141 g Au
2. 0,4815 g „ 0,1389 g „
3. 0,3908 g „ 0,5028 g CO_2 und 0,1152 g H_2O

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{20}H_{21}NO_4, HCl + AuCl_3$
Au	29,04	28,89	—	28,99
C	—	—	35,13	35,37
H	-	—	3,27	3,24

Canadinmethyljodid: $C_{20}H_{21}NO_4, CH_3J$.

Jodmethyl wirkt auf Canadin schon bei gewöhnlicher Temperatur addierend ein. Zur Darstellung obiger Verbindung wurde Canadin

mit Jodmethyl im geschlossenen Gefäfse zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, das Reaktionsprodukt alsdann durch Destillation von überschüssigem Jodmethyl befreit und schliefslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise resultierten blafsgelbe, durchsichtige, kleine Krystalle, welche bei 228—232° schmolzen. Kalilauge bewirkte aus der wässerigen Lösung dieser Verbindung keine Abscheidung. Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

0,1855 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,0905 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4, CH_3J$
J	26,36	26,40

Mit obiger Formel stehen auch die Daten im Einklang, welche L. Deichmann (l. c.) bei der Analyse der entsprechenden Verbindung fand:

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{20}H_{21}NO_4, CH_3J$
C	52,86	52,36	52,67	52,39
H	5,03	5,43	5,21	4,99

Durch feuchtes Silberoxyd wurde das Canadinmethyljodid in wässeriger Lösung in eine alkalisch reagierende Verbindung übergeführt, welche den Charakter einer Ammoniumbase besafs, jedoch nicht im krystallisierten Zustande erhalten werden konnte. Das hieraus dargestellte Platindoppelsalz bildete einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Die Analyse des letzteren ergab folgende Daten:

0,2896 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,0506 g Pt.

	Gefunden	Berechnet für $[C_{20}H_{21}NO_4, CH_3Cl]_2PtCl_4$
Pt	17,47	17,40

Aus dem Verhalten des Canadinmethyljodids gegen Kalilauge und gegen Silberoxyd geht hervor, dafs das Canadin als eine tertiäre Base anzusprechen ist.

Beziehungen des Canadins zum Berberin und Hydroberberin.

Der Umstand, dafs das Canadin am Lichte allmählich eine intensiv gelbe Farbe annimmt und alsdann mit Alkaloidreagentien Reaktionen liefert, die mit denen des Berberins eine gewisse Uebereinstimmung zeigen, sowie die Thatsache, dafs die letzten, dem Einflufs von Luft und Licht ausgesetzten Mutterlaugen des Canadinsulfats Berberinsulfat enthalten, legte die Vermutung nahe, dafs das Canadin sich in

Berberin unter geeigneten Bedingungen verwandeln müsse. Einen weiteren Anhalt hierfür lieferte die Beobachtung, dafs eine mit Jod versetzte alkoholische Canadinlösung ein Hydrojodid lieferte, welches eine frappante Aehnlichkeit mit dem Berberinhydrojodid zeigte.

Wenn das Canadin unter der Einwirkung des Jods thatsächlich in Berberinhydrojodid überging, so mufsten, ebenso wie bei dem Hydroberberin, 4 Atome Jod mit 1 Mol. Canadin in Reaktion treten.

$$\underset{\text{Canadin}}{C_{20}H_{21}NO_4} + 4\,J = \underset{\text{Berberinhydrojodid}}{C_{20}H_{17}NO_4, HJ} + 3\,HJ$$

Der Versuch hat diese Annahme bestätigt. Herr Dr. W. Goehlich, welcher dieselbe in dankenswerter Weise einer Prüfung unterzog, erzielte dabei folgende Resultate:

0,2866 g Canadin wurden mit 30 ccm Alkohol von 96 Proz. und 0,9846 g reinsten Jods 3 Stunden lang in einer Druckflasche im Dampfbade erhitzt. Nach beendeter Einwirkung hatte sich in der noch braungefärbten Flüssigkeit ein rotbrauner, anscheinend aus Perjodiden bestehender, krystallinischer Niederschlag gebildet. Zur Ermittelung des unverändert gebliebenen Jods wurde nach Zusatz von circa 2 g Jodkalium die saure Flüssigkeit annähernd mit reinem Natriumbicarbonat neutralisiert, alsdann mit 60 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung versetzt und so lange gelinde erwärmt, bis der Niederschlag und die Flüssigkeit eine goldgelbe Farbe zeigten. Nach dem Erkalten wurde hierauf die Mischung mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt und schliefslich in je 200 ccm des Filtrates das überschüssige Natriumthiosulfat durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung ermittelt. Da hierzu je 4,9 ccm oder für 500 ccm der Flüssigkeit 12,25 ccm erforderlich waren, so hatten 60—12,25 = 47,75 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des unverändert gebliebenen Jods (= 0,6064 g) Verwendung gefunden.

Mit dem angewendeten Canadin müfsten somit 0,9846 — 0,6064 = 0,3782 g Jod in Reaktion getreten sein. Unter obiger Voraussetzung würden sich 0,4294 g berechnen.

Bei einem zweiten Versuche verbrauchten 0,1908 g Canadin 0,2747 g Jod; berechnet wären 0,2859 g.

Bei einem dritten Versuche verbrauchten 0,290 g Canadin 0,3849 g Jod; berechnet wären 0,4345 g.

Die bei den vorstehenden Bestimmungen ermittelten Werte nähern sich den berechneten soweit, dafs der Uebergang des Canadins in Berberin wohl nur durch obige Gleichung interpretiert werden kann.

Das Jod wirkt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur wasserstoffentziehend auf das Canadin ein. Versetzt man eine alkoholische Canadinlösung tropfenweise mit Jodtinktur, so verschwindet die braune Farbe derselben vollständig, indem die Mischung saure Reaktion und intensiv citronengelbe Farbe annimmt. Schon nach kurzer Zeit erfolgt alsdann eine reichliche Abscheidung von kleinen, gelben, nadelförmigen Krystallen, die aus einem Gemisch von Berberinhydrojodid mit einem anderen Hydrojodid bestehen. Wird die heifse wässerige Lösung dieser Krystalle mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so bleibt das Berberinhydrojodid als solches in Lösung, während das zweite Hydrojodid, unter Abscheidung weifser Flocken, als freie Base gefällt wird. Letztere zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin und aus Alkohol die gröfste Aehnlichkeit mit dem Canadin, jedoch liegt der Schmelzpunkt derselben nicht bei 132,5°, sondern bei 140°. Da es mir an Untersuchungsmaterial mangelt, mufs ich es vorläufig dahingestellt sein lassen, ob in dieser Base ein weiteres, vielleicht in der Mitte zwischen Canadin und Berberin stehendes Umwandlungsprodukt vorliegt.

0,2034 g Canadin verbrauchten bei 6stündigem Stehen mit überschüssiger Jodlösung bei gewöhnlicher Temperatur 0,1709 g Jod; zur Bildung von 2 Mol. HJ würden 0,1524 g Jod, von 4 Mol. HJ 0,3048 g Jod erforderlich gewesen sein.

Das bei der Einwirkung von Jod auf Canadin bei 100° gebildete Hydrojodid resultierte nach vorhergegangener Behandlung mit Natriumthiosulfatlösung und darauf folgendem Krystallisieren aus siedendem verdünnten Alkohol in goldgelben, glänzenden Nadeln, welche in dem Aeufseren und in den Löslichkeitsverhältnissen durchaus mit Berberinhydrojodid übereinstimmten. Im lufttrockenen Zustande verloren diese Krystalle bei 100° nichts an Gewicht.

1. 0,2626 g lieferten nach Carius 0,1346 g AgJ
2. 0,1992 g „ „ „ 0,1016 g „

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C_{20}H_{17}NO_4$, HJ
J.	27,69	27,56	27,42

Mit diesen Daten stehen auch die Werte im Einklang, welche L. Deichmann (l. c.) bei der Elementaranalyse eines in ähnlicher Weise dargestellten Hydrojodids ermittelte:

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C_{20}H_{17}NO_4, HJ$
C	51,70	51,99	51,83
H	4,64	4,49	3,88

Zur weiteren Identifizierung des fraglichen Hydrojodids mit Berberinhydrojodid habe ich dasselbe in das Hydrochlorid, in das Golddoppelsalz und in Hydroberberin übergeführt, und auch hierbei eine vollständige Uebereinstimmung mit den entsprechenden Berberinabkömmlingen anderer Provenienz konstatiert.

Berberinhydrochlorid. Das durch Umsetzung mit Chlorsilber aus obigem Hydrojodid gewonnene Hydrochlorid bildete glänzende, goldgelbe Nadeln, deren Zusammensetzung mit der Formel des Berberinhydrochlorids: $C_{20}H_{17}NO_4, HCl + 4 H_2O$, im Einklang stand. Auch in den Reaktionen zeigten beide Hydrochloride vollständige Uebereinstimmung.

1. 0,3378 g verloren bei 100° 0,054 g an Gewicht.
1. 0,310 g wasserfreien Salzes lieferten nach Carius 0,1191 g AgCl

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C_{20}H_{17}NO_4, HCl + 4 H_2O$
H_2O	15,98	—	16,23
Cl	—	9,48	9,55

Berberingoldchlorid. Goldchlorid schied aus der wässerigen Lösung obigen Hydrochlorids einen rotbraunen, flockigen Niederschlag aus, welcher nach dem Absaugen aus siedendem, etwas Salzsäure enthaltendem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die hierdurch resultierenden, sehr charakteristischen, braunroten, glänzenden Nadeln entsprachen in Farbe, Form und Zusammensetzung dem Berberingoldchlorid.

0,355 g lieferten 0,1033 g Au.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_4, HCl + AuCl_3$
Au	29,10	29,13

Hydroberberin. Die intensiv gelb gefärbten wässerigen Lösungen des obigen Hydrojodids und Hydrochlorids liefsen sich durch Erwärmen mit Zink und Schwefelsäure fast vollständig entfärben. Aus diesen entfärbten Lösungen schied Ammoniak, im Ueberschuss angewendet, einen flockigen, grauweifsen Niederschlag ab, der sich nach dem Auswaschen mit Ammoniak leicht aus siedendem Alkohol umkrystallisieren liefs. Durch Lösen in wenig

Chloroform und Ueberschichten dieser Lösung mit Alkohol konnten die zunächst erhaltenen Krystallnadeln leicht in die charakteristische Octaëderform des Hydroberberins übergeführt werden. Der Schmelzpunkt dieser vollständig farblosen Krystalle lag ebenso wie der des Hydroberberins anderer Provenienz bei 166—167°.

Die Analyse letzterer Verbindung ergab folgende Werte:

0,162 g lieferten 0.421 g CO_2 u. 0,0960 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$
C	70,87	70,79
H	6,52	6,19

Hydroberberinplatinchlorid. Das Platindoppelsalz des aus Canadin dargestellten Hydroberberins resultierte aus wässeriger, Salzsäure enthaltender Lösung als gelbweifser, amorpher Niederschlag (I), aus heifser alkoholischer Lösung in Form von kleinen orangeroten, warzenförmigen Krystallen (II). Die Analysen dieser, zuvor bei 100° getrockneten Verbindungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2022 g lieferten 0,0364 g Platin
II. 0,2602 g „ 0,0462 g „

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$[C_{20}H_{21}NO_4, HCl]_2PtCl_4$
Pt.	18,00	17,76	17,88

Aus den vorstehenden Beobachtungen geht hervor, dafs das Canadin als ein unmittelbarer Abkömmling des Berberins, und zwar als ein Tetrahydroberberin anzusprechen ist, welches mit dem von Hlasiwetz und von Gilm dargestellten und von mir und meinen Schülern eingehend untersuchten Hydroberberin isomer ist. Da das Canadin in Hydroberberin verwandelt werden kann, so erhellt hieraus, dafs die Isomerie beider Basen nicht durch eine Verschiedenheit in der Struktur derselben, sondern nur durch die verschiedene Lage der chemischen Orte, an denen das Berberinmolekül vier Atome Wasserstoff zu addieren vermag, bedingt ist. Für das Hydroberberin habe ich früher den Nachweis geführt, dafs sich dasselbe zum Berberin nicht wie Chinolin zu Tetrahydrochinolin oder wie Isochinolin zu Tetrahydroisochinolin verhält. Das Gleiche mufs auch bei dem Canadin der Fall sein, da auch dieses Alkaloid, ebenso wie das Hydroberberin, den Charakter einer tertiären Base besitzt.

Weitere Versuche, die Isomerie des Canadins und Hydroberberins aufzuklären, habe ich vorläufig nicht ausführen können, da es mir hierzu an dem erforderlichen Materiale fehlte.

Die Mutterlaugen des Canadinsulfats.

Wie bereits erwähnt, habe ich mich des Sulfats des Canadins bedient, um etwaige alkaloidartige Beimengungen aus demselben zu entfernen. Nachdem aus dieser Lösung durch freiwillige Verdunstung die Hauptmenge des im Vorstehenden beschriebenen Canadinsulfats bereits abgeschieden war, beobachtete ich die Bildung kleiner, glänzender, bräunlich gefärbter Krystallblättchen, die sich sowohl in der Form, als auch in den Löslichkeitsverhältnissen wesentlich von den bis dahin isolierten Sulfaten unterschieden. Auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Wasser, worin dieses Sulfat ziemlich schwer löslich war, konnte dasselbe nicht farblos erhalten werden. Ich schied daher aus diesem Sulfat die freie Base ab und krystallisierte letztere zunächst aus heifsem Ligroin und schliefslich aus Alkohol um. Auf diese Weise resultierten weifse, nadelförmige, wenig glänzende Krystalle, die ebenso wie das Canadin bei 132,5^0 schmolzen.

Auch in den Reaktionen zeigte diese Base keine Verschiedenheiten von dem Canadin. Als ich dieselbe hierauf von neuem in ihr Sulfat verwandelte, resultierten zu meiner Ueberraschung nicht wieder die ursprünglichen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen glänzenden Blättchen, sondern ziemlich leicht lösliche, farblose Tafeln, welche die gröfste Aehnlichkeit mit den wasserfreien Krystallen des Canadinsulfats zeigten. Dieselben erwiesen sich bei der Analyse ebenfalls als wasserfrei und enthielten, ebenso wie das Canadinsulfat, 22,4 Proz. $H_2 SO_4$.

Das aus diesem Sulfat durch Zusatz von Salzsäure gebildete Hydrochlorid, sowie das aus letzterem dargestellte Golddoppelsalz stimmten in dem Aeufseren und in den Löslichkeitsverhältnissen mit den entsprechenden Abkömmlingen des Canadins überein. Auch der ermittelte Chlorwasserstoffgehalt (10,25 Proz. HCl) und der gefundene Goldgehalt (29,39 Proz. Au) lieferten keine direkten Anhaltspunkte für eine eventuelle Verschiedenheit der analysierten Salze von den entsprechenden Canadinabkömmlingen. Die geringe Menge, in welcher dieses schwer lösliche Sulfat nur isoliert wurde, gestattete leider einen weiteren Verfolg dieser eigentümlichen Beobachtung nicht. Ebensowenig war es mir möglich, das geringe Quantum kleiner, warzenförmiger Krystalle einer näheren Untersuchung zu unterziehen, welche sich aus den letzten, gelbbraun gefärbten Mutterlaugen ausschieden.

Die gelbbraune Färbung dieser letzten Mutterlaugen war im Wesentlichen durch Berberinsulfat bedingt, welches anscheinend durch allmälige Oxydation des Canadinsulfats gebildet worden war. Die Gegenwart von Berberinsulfat wurde, nach Abscheidung der Canadinreste etc. durch Ammoniak, durch Ueberführung desselben in Hydroberberin dargethan.

Bei der Ausführung vorstehender Untersuchungen habe ich mich der dankenswerten Unterstützung meiner Herren Assistenten, besonders des Herrn Dr. W. Paulmann, zu erfreuen gehabt.

---

51. Beiträge zur Kenntnis des Codeïns.

Von Dr. Wilhelm Göhlich.

(Zweite Mitteilung.)

(Eingegangen den 18. I. 1894.)

Codeïn und Aethylenbromid.

(Dicodeïnaethylenbromid.)

In meiner Arbeit „Beiträge zur Kenntnis des Codeïns“ *) geschah auch des Produktes der Einwirkung des Aethylenbromids auf Codeïn Erwähnung, dessen weiteres Studium ich mir für später vorbehielt. Im Nachstehenden möchte ich über die nachträglich erzielten Resultate kurz berichten.

Bei der Darstellung des fraglichen Körpers verfuhr ich diesmal in anderer Weise als früher, wodurch ich direkt zu bedeutend reineren und besser zu charakterisierenden Verbindungen gelangte. Während ich früher nur das Platindoppelsalz des mit Chlorsilber behandelten Additionsproduktes zur Untersuchung bringen konnte, gelang es mir jetzt, zu dem reinen Dicodeïnäthylenbromid selbst zu gelangen. Aus diesem reinen Produkte stellte ich dann das Dicodeïnäthylenchlorid, das Platindoppelsalz und das Golddoppelsalz letzterer Verbindung dar.

Dicodeïnäthylenbromid.

3 g fein zerriebenen Codeïns wurden mit 9 g Aethylenbromid vier Stunden lang in einer Druckflasche im Dampfbade erhitzt. Der Inhalt der Flasche bildete eine trübe, gelbbraune Flüssigkeit, in der sich ein harzartiger, brauner Körper befand. Bei ruhigem Stehen schieden sich aus dem trüben Liquidum noch Massen aus, die ziemlich ungefärbt waren und deren krystallinische Struktur deutlich zu erkennen war. Die harzartigen und diese krystallinischen Massen wurden von der jetzt klaren Lösung durch Filtrieren getrennt, dann im Wasserbade getrocknet und, nachdem von der Flüssigkeit das überschüssige Aethylenbromid im Wasserbade verdunstet war, im Verein mit dem verbleibenden Rückstande, in Wasser gelöst. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure braune Krystallkonglomerate aus, welche nach mehrmals wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser schliefslich farblos erhalten wurden.

Bei einem zweiten Versuche wurde das zerriebene Codeïn zunächst bei 100⁰ zum konstanten Gewicht gebracht und dann erst in derselben Weise, wie oben geschildert, in der Druckflasche mit Aethylenbromid erhitzt. Nach beendeter Einwirkung erschien hier der Inhalt der Flasche, sowohl die klare Flüssigkeit, als auch der

---

*) Archiv d. Pharm. Band 231, 248.

Harzkuchen, welcher sich über der Flüssigkeit als feste Decke abgeschieden hatte, dunkelbraun gefärbt. Eine weitere krystallinische Ausscheidung konnte hierbei auch bei längerem Stehen nicht erhalten werden. Der erzielte harzartige Kuchen löste sich beim Kochen in Wasser völlig auf; auch schied diese Lösung beim Stehen über Schwefelsäure Krystalle aus, welche den bei dem ersten Versuche erhaltenen in Gruppierung und Form glichen, nur waren sie etwas dunkler gefärbt, als jene.

Die den Ueberschufs des Aethylenbromids enthaltende Flüssigkeit wurde auch bei jenem zweiten Versuche im Wasserbade verdampft und der verbleibende Rückstand in Wasser gelöst. Beim Kochen trat jedoch hierbei ein eigentümlicher, süfslich-widerlicher Geruch auf, welcher bei dem ersten Versuche nicht beobachtet worden war. Es schieden sich hierbei ferner dunkle, harzartige Tropfen aus der Flüssigkeit aus, welche den Wänden des Gefäfses fest anhafteten. Beim Erkalten trübte sich die wässerige, filtrierte Lösung derartig, dafs sie erst nach wiederholten Filtrationen klar erhalten werden konnte. Schliefslich gelangten jedoch auch aus dieser Lösung Krystalle zur Ausscheidung, welche im Aeufseren genau den oben beschriebenen glichen und auch ebenso wie jene gereinigt werden konnten.

Zur Charakterisierung des vorliegenden, neuen Körpers wurde zunächst der Schmelzpunkt der zerriebenen und bei 100° getrockneten Krystalle bestimmt. Dieselben erweichten bei 155—157° und schmolzen bei 177—179° zu einer roten Flüssigkeit. Zum Vergleiche wurde der Schmelzpunkt des reinen, bei 100° getrockneten Codeïnhydrobromids bestimmt, Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt scharf bei 266°, ein vorheriges Erweichen wurde hierbei nicht beobachtet.

Zur Wasserbestimmung der neuen Verbindung wurden 0,5012 g der zerriebenen Krystalle zunächst über Schwefelsäure und dann bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Hierbei erlitten dieselben eine nur ganz schwach gelbliche Färbung. Sie verloren 0,0406 g an Gewicht.

Eine zweite Menge, 0,5370 g, verlor 0,4070 g bei 100°.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$2\,C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Br_2 + 4\,H_2O$.
H_2O.	8,00 %	8,75 %	8,39 %

Bei der Brombestimmung lieferten 0,1958 g der bei 100° zum konstanten Gewicht gebrachten Substanz, in üblicher Weise behandelt, 0,0932 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet für
	I	$2\,C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Br_2$
Br.	20,25 %	20,36 %

Aus diesen Daten geht hervor, dafs das Additions-Produkt des Codeïns mit dem Aethylenbromid die Zusammensetzung

$$2\,C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Br_2 + 4\,H_2O$$

besitzt.

Das Dicodeïnaethylenbromid zeigt gegen Alkaloidreagentien folgendes Verhalten:

Mit konzentrierter Schwefelsäure bleibt der Körper in der Kälte farblos, beim Erwärmen tritt eine Blaufärbung ein; konzentrierte Salpetersäure verursacht sowohl in der Kälte, wie auch in der Wärme nur eine Gelbfärbung.

Erdmann's Reagens verursacht in der Kälte gleichfalls eine Gelbfärbung, die beim Erwärmen jedoch in Blau umschlägt. Ebenso wurde bei Fröhde's Reagens zunächst in der Kälte eine Gelbfärbung beobachtet, die sich beim Erwärmen zunächst in Grün, dann in Blau verändert. Wie Fröhde's Reagens wirkt auch Vanadinschwefelsäure in der Kälte gelb-, beim Erwärmen grün-, zuletzt blaufärbend ein.

Konzentrierte Schwefelsäure mit einer geringen Spur Eisenchlorid bewirkt in der Kälte keine Färbung, beim Erwärmen indessen tritt auch hier eine blaue Farbe auf.

Konzentrierte Schwefelsäure mit einer Spur Rohrzucker färbt sich bei sehr gelindem Erwärmen prachtvoll purpurrot.

Das Dicodeïnäthylenbromid liefert endlich auch die Faby'sche Codeïnreaktion. In der Kälte erscheint die Flüssigkeit zunächst nur gelb gefärbt; beim Erwärmen indessen beginnt von den Rändern her die prächtige Blaufärbung.

In Wasser, in verdünntem und auch in 96proz. Alkohol löst sich das Dicodeïnäthylenbromid schon in der Kälte leicht; durch Erwärmen wird die Lösungsfähigkeit desselben noch bedeutend erhöht. Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther, Ligroin vermögen in der Kälte so gut wie Nichts und auch beim Erhitzen nur sehr wenig aufzulösen. Das Gleiche gilt auch vom Essigäther, während Aceton beim Kochen etwas mehr zu lösen im Stande ist.

In seinem Verhalten gegen Alkaloidreagentien und auch gegen Lösungsmittel stellt sich das Dicodeïnäthylenbromid dem Codeïnhydrobromid völlig an die Seite. Versetzt man indessen die wässerige Lösung des Dicodeïnäthylenbromids mit einer Natriummonocarbonat- oder -bicarbonatlösung, so tritt eine Fällung der reinen Basis nicht ein, während aus der Lösung von Codeïnhydrobromid in Wasser, durch Zusatz von kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Natrium Codeïn als voluminöser Niederschlag ausgefällt wird.

Wie das Codeïn und seine Salze dreht auch das Dicodeïnäthylenbromid in wässeriger Lösung die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahles nach links ab.

Um das spezifische Drehungsvermögen zu bestimmen, löste ich 0,9809 g lufttrockener Substanz in ca. 30 cc Wasser auf. Das Gewicht der Lösung betrug 30,3485 g, das spezifische Gewicht derselben 1,0100 g bei 20°. Der polarisierte Lichtstrahl wurde bei einer 2 Dezimeter langen Flüssigkeitssäule im Laurent'schen Halbschattenapparat um 6° 20′ (Mittel von 12 vorgenommenen Ablösungen) nach links abgelenkt. Die Temperatur betrug 20°. Als Lichtquelle wurde die Chlornatriumflamme benutzt, die beobachtete Drehung ist daher für das Gelborange der Frauenhofer'schen D-Linie bestimmt.

Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ berechnet sich nach der Formel $[\alpha]_D = \frac{100 . a}{d. l. p.}$

Es ist a der beobachtete Ablenkungswinkel, d das spezifische Gewicht der Lösung, l die Länge der Flüssigkeitssäule und p der prozentische Gehalt an optisch aktiver Substanz der Lösung.

Demnach ergiebt sich für $[\alpha]_D$ — 97,06° bei 20° Temperatur.

Durch sehr langsames Verdunstenlassen einer wässerigen Lösung der neuen Verbindung gelang es mir, gut ausgebildete, mefsbare Einzelkrystalle zu erhalten. Herr Dr. phil. Stange[1]) hierselbst nahm mit dankenswertester Bereitwilligkeit die Messung der Krystalle vor und berichtete darüber das Folgende

Das Krystallsystem des aus Wasser krystallisierten Dicodeïnaethylenbromids ist rhombisch.

Beobachtete Formen:

$$m = \infty P = 110$$
$$t = \breve{P}\infty = 011$$
$$s = \tfrac{1}{2}\breve{P}\infty = 012$$
$$s = \bar{P}\infty = 101$$

Aus den Winkeln

$$t:t = 0\bar{1}1:011 = 79^0\ 20'$$
$$m:m = \bar{1}10:110 = 87^0\ 40'$$

wurde das Axenverhältnis berechnet:

$$a:b:c = 0.9601:1:0,8292.$$

	gemessen	berechnet
$t:t = 0\bar{1}1:011$	= 79° 20′	+
$m:m = \bar{1}10:110$	= 87° 40′	+
$m:m = 110:\bar{1}10$	= 92° 20′	92° 20′
$m:t = \bar{1}10:0\bar{1}1$	= 63° 45′	63° 46′
$s:m = 012:\bar{1}10$	= 74° 25′	74° 37′
$s:s = 0\bar{1}2:012$	= 45° 33′	45° 2′

Der Habitus der Krystalle ist prismatisch durch vorherrschende Entwickelung des Vertikalprismas m. Die Krystalle sind in der Richtung der Vertikalaxe c stark verlängert. Die Länge der so entstehenden dünnen Prismen beträgt häufig 10 mm und darüber, während der Querschnitt dieser Prismen nur etwa 1 : 1½ mm beträgt.

Die Brachydomenflächen s und t sind daher stets nur klein und fehlen oft ganz. Das Makrodoma r ist selten angedeutet und war nicht zu messen.

Die Substanz zeigt Neigung zur Bildung vicinaler Flächen, wodurch die Brauchbarkeit der besonders in der Prismenzone gewöhnlich guten Reflexe häufig beeinträchtigt wird.

Weil die Substanz in Lösung optisch aktiv ist, so mufs man gewendete Krystallform erwarten. Dieselbe ist jedoch goniometrisch nicht nachzuweisen, weil die Krystalle zu flächenarm sind.

Veränderung der Krystalle an der Luft wurde nicht bemerkt. Die Krystalle sind ziemlich spröde und zerbrechlich.

Die Prismenflächen zeigen grade Auslöschung.

---

[1]) Stange. Inauguraldissertation Marburg 1894, und Neues Jahrbuch für Mineralogie etc, von Bauer, Dames, Liebisch; Jahrgang 1894.

Krystallisationsversuche unter dem Mikroskop machten es wahrscheinlich, dafs die Axe c zugleich erste Mittellinie und Richtung der gröfsten optischen Elastizität und dafs a c Ebene der optischen Axen ist. Die Doppelbrechung ist demnach negativ.

Herrn Dr. Stange möchte ich für seine Bemühungen und für die Sorgfalt, mit welcher er die Messungen der Krystalle ausführte, auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank sagen.

Dicodeïnäthylenchlorid.

Um das Additionsprodukt des Codeïns mit dem Aethylenchlorid zu erhalten, behandelte ich das Dicodeïnaethylenbromid im Wasserbade mit überschüssigem Chlorsilber. Nach beendeter Umsetzung wurde die Flüssigkeit von dem Brom- und dem Ueberschufs des Chlorsilbers abfiltriert und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Auch hierbei schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure bräunlich gefärbte, nadelförmige Krystalle aus, welche zwischen Fliefspapier geprefst und wiederholt aus Wasser umkrystallisiert wurden. Hierdurch resultierten schliefslich farblose Nadeln, welche sich strahlig zu gruppieren pflegten. Den Schmelzpunkt der zerriebenen, bei 100° zum konstanten Gewicht gebrachten Krystalle genau zu bestimmen, war nicht möglich. Der Erweichungspunkt derselben lag einmal bei 164°, das andere Mal bei 168°, der Schmelzpunkt wurde bei 182°, ein anderes Mal bei 192° gefunden. Jedenfalls tritt beim Schmelzen Zersetzung der betreffenden Verbindung ein, welche sich durch Aufschäumen bemerkbar macht. Zum Vergleiche gelangte auch hier der Schmelzpunkt des wasserfreien Codeïnhydrochlorids zur Bestimmung. Dieser Körper schmilzt scharf bei 264°.

Bei der Wasserbestimmung verloren

I. 0,5162 g der zeriebenen Krystalle bei 100° 0,0476 g an Gewicht.

II. 0,1772 g erlitten einen Verlust von 0.0166 g.

Eine Veränderung der Farbe fand kaum statt.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$2\,C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Cl_2 + 4\,H_2O$
H_2O	9,22%	9,30%	9,36%

Die Chlorbestimmung ergab, in üblicher Weise zur Ausführung gebracht, von 0,2000 g der bei 100° zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz, 0,080 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für
	I.	$2\,C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Cl_2$.
Cl	9,97%	10,18%

Bei der Ausführung der Elementaranalyse der Verbindung im Bleichromatrohr wurden folgende Werte erhalten:

0,1668 g der bei 100° konstanten Substanz lieferten 0,3993 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.

Demnach gefunden: C = 65,28%. H = 6,41%.

Berechnet ist für die Formel $2\,C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Cl_2$

C = 65,42%. H = 6,59%

Aus vorstehenden Daten geht hervor, dafs dem Dicodeïnäthylenbromid durch Einwirkung von Chlorsilber gewonnenen Dicodeïnäthylenchlorid die Formel:

$2\,C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4Cl_2 + 4\,H_2O$ zuzuerteilen ist.

Das Verhalten des Dicodeïnäthylenchlorids gegen Alkaloidreagentien und gegen Lösungsmittel ist dem des Dicodeïnäthylenbromids völlig entsprechend.

Das Platindoppelsalz des auf indirektem Wege dargestellten Dicodeïnäthylenchlorids habe ich schon früher (l. c.) beschrieben. Gleichwohl unternahm ich die Darstellung des Doppelsalzes noch einmal, um mich von der Richtigkeit der von mir aufgestellten Formel zu überzeugen. Das Doppelsalz erhielt ich diesmal, als ich die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Dicodeïnäthylenchlorids mit überschüssigem Platinchloridchlorwasserstoff versetzte, in Gestalt eines amorphen, gelblich weifsen Niederschlages, welcher keine Neigung zeigte, sich beim Stehen in eine krystallinische Modifikation zu verwandeln. Meine Bemühungen, das amorphe Platindoppelsalz zu krystallisieren, scheiterten, da sich aus den Lösungen desselben in salzsäurehaltigem Wasser und Alkohol stets nur amorphe Niederschläge wieder abschieden. Ich verwendete daher das Platindoppelsalz in seiner amorphen, zuerst erhaltenen Form zur Analyse.

0,2052 g verloren bei 100° 0,0124 g Wasser = 6,04%.

Die Formel $2C_{18}H_{21}NO_3 . C_2H_4PtCl_6 + 7H_2O$ würde 10,66% H_2O verlangen.

Bei dem Platindoppelsalz, welches ich bei meiner ersten Untersuchung (l. c.) verwendete, fand ich 10,08% H_2O, ein Gehalt, welcher annähernd mit obiger Formel, die 10,66% H_2O verlangt, in Einklang steht. Diesen verschieden gefundenen Werten dürfte jedoch ein besonderer Wert nicht beizumessen sein, da es sich dabei um amorphe, nicht krystallisierbare Verbindungen handelt. Die Platinbestimmung der Doppelsalze der verschiedenen Darstellungen in wasserfreiem Zustande gab dagegen recht gut übereinstimmende Daten. Bei dem früher dargestellten Platinsalze fand ich 18,84% Platin: von dem neuerdings erhaltenen lieferten:

0,1928 g des bei 100° zum konstanten Gewicht gebrachten Doppelsalzes 0,0366 g Platin = 18,98%.

Die Formel $2C_{18}H_{21}NO_3 . C_2H_4PtCl_6$ verlangt 18,81% Pt.

In Folge eines bei der Korrektur der ersten Arbeit leider übersehenen Fehlers, ist dort der berechnete Platingehalt fälschlich mit 18,61% angegeben.

Das Golddoppelsalz des Dicodeïnäthylenchlorid in reinem Zustande darzustellen, gelang mir nicht. Der amorphe, braune Niederschlag, welchen ich beim Zusammenbringen einer salzsauren Dicodeïnäthylenchloridlösung mit überschüssigem Goldchloridchlorwasserstoff erhielt, liefs sich nicht in eine krystallisierbare Form überführen. Auch bei vorsichtigem Trocknen färbte sich dieses Doppelsalz in Folge einer Ausscheidung von fein verteiltem Golde, welches beim Zerreiben leicht mit der Lupe als kleine, zarte, durch den Druck des Reibens glänzend gemachte Goldflimmerchen wahrgenommen werden konnte, dunkler.

0,5786 g der lufttrocknen Substanz verloren über Schwefelsäure lange Zeit getrocknet nur 0,0038 g an Gewicht, also ca. 0,6 Proz.; bei 100° indessen zersetzt sich das Goldsalz völlig unter Schwarzfärbung.

Die Goldbestimmung ergab 0,1850 g Gold, auf lufttrockene Substanz berechnet = 31,97 Proz. Au. Dagegen erfordert die Formel selbst

des wasserfreien Dicodeïnäthylengoldchlorids $2\,C_{18}H_{21}NO_3 . C_2H_4 . 2\,AuCl_4$ nur 30,12 Proz. Au.

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, daſs bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Codeïn, gleichgiltig ob auf wasserfreies oder wasserhaltiges, ein Additionsprodukt entsteht, das Dicodeïnäthylenbromid, indem sich zwei Moleküle Codeïn mit einem Molekül Aethylenbromid vereinigen. Durch Behandeln dieses Dicodeïnäthylenbromids mit Chlorsilber, werden beide Bromatome gegen Chlor ausgetauscht, sodaſs hierdurch Dicodeïnäthylenchlorid gebildet wird.

Letzteren Körper auf direktem Wege, etwa in entsprechender Weise, wie das Dicodeïnäthylenbromid, durch Einwirkung von Codeïn auf Aethylenchlorid darzustellen, ist, wie ich schon in meiner ersten Arbeit zeigte, nicht möglich. Das Aethylenchlorid ist unter gleichen Bedingungen nicht im Stande, mit dem Codeïn ein Additionsprodukt zu bilden; es spielt vielmehr, zum Unterschiede von Aethylenbromid, dem Codeïn gegenüber nur die Rolle eines Lösungsmittels.

Am Schlusse dieser Mitteilung sei es mir noch gestattet, die Angaben, welche ich über das Codeïnchromat in meiner ersten Arbeit [1]) machte, in gewissem Sinne zu vervollständigen. Dieses Codeïnsalz ist, wie ich dort ausführte, von Anderson nur erwähnt, indessen von Herrn Prof. Dr. Plugge in Groningen [2]) schon vor mir dargestellt und untersucht worden. Herr Prof. Plugge bediente sich bei der Darstellung des Salzes einer ähnlichen Methode, wie ich sie angewendet habe und macht ebenfalls auch darauf aufmerksam, daſs das Codeïnchromat beim Trocknen und auch sonst, seiner leichten Zersetzlichkeit wegen, vor Licht geschützt werden müsse. Herr Prof. Plugge macht indessen keine Angabe über den Wassergehalt seines Salzes. Die Wasserbestimmung, welche ich mit dem von mir dargestellten Codeïnchromat ausführte, ergab einen Gehalt von 5 Molekülen Krystallwasser. Dann konnte Herr Prof. Plugge sein Präparat, die Temperatur von 30° an vorsichtig steigernd, schlieſslich bei 100° zur Trockne bringen, ohne daſs eine Zersetzung mit dem Eintritt einer dunkleren Färbung eingetreten wäre, während das meinige eine Erhitzung bis 100° ohne Zersetzung auszuhalten nicht im Stande war, da bei dieser Temperatur vollständige Schwarzfärbung eintrat. Ich muſste mich daher bei der Wasserbestimmung auf ca. 10 tägiges Trocknen über Schwefelsäure beschränken. Die Chrombestimmungen und die Formeln für die wasserfreien Salze beider Darsteller stimmen vollständig mit einander überein. Zur Orientierung über die vorhandene einschlägige Litteratur habe ich bei Ausführung meiner Arbeit vor Allem Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. benutzt. Dieses umfangreiche Handbuch macht an keiner Stelle auf die Angaben des Herrn Prof. Plugge aufmerksam und aus diesem Grunde ist es erklärlich, daſs mir die Angaben dieses Forschers fremd geblieben waren. Hätte ich von letzteren Kenntnis gehabt, so würde ich derselben selbstverständlich schon früher Erwähnung gethan haben.

[1]) Archiv d. Pharm., Jahrgang 1893, S. 254.

[2]) Dieselbe Zeitschrift, Jahrgang 1887, S. 800.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.




ARCHIV

DER

PHARMACIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaction von

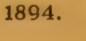
E. Schmidt und **H. Beckurts.**

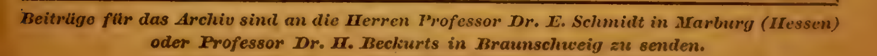
Band 232, Heft 3.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1894.





Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 8. Mai 1894.

INHALT.

Eingegangene Beiträge.

Ed. **Schaer**, Über die alcaloidartigen Reactionen des Acetanilids.

(Geschlossen den 29. April 1894.)

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

52. Über Cytisin und Ulexin. II. Abhandlung.

Von Dr. A. Partheil.

In einer früheren Mitteilung [1]) habe ich die Identität des Cytisins mit dem Ulexin durch vergleichende Untersuchung der beiden Basen, ihrer physikalischen Eigenschaften und einer Reihe von wohlcharakterisierten Abkömmlingen unzweifelhaft festgestellt und auch die bisher über diesen Gegenstand vorliegende Litteratur zusammengestellt. Wenn ich nochmals auf den betreffenden Gegenstand zurückkomme, so geschieht dies, weil ich in der Lage bin, nunmehr auch aus krystallographischen Gründen die Identität der beiden Körper zu erweisen und weil ich gelegentlich von Untersuchungen, welche in der Absicht unternommen wurden, die Konstitution des Cytisins aufzuklären, zu Resultaten gelangte, welche eine weitere Stütze für den bereits früher geführten Identitätsnachweis lieferten. Im Anschluſs daran sollen noch einige weitere, bei dem Studium des Cytisins bisher gemachte Beobachtungen mitgeteilt werden. Versuche, das Cytisin zu invertieren, verliefen durchaus negativ.

Die krystallographischen Untersuchungen, über welche ich im Folgenden berichte, sind durchweg von Herrn Dr. G. Stange im hiesigen mineralogischen Institut unter Leitung der Herren Prof. Bauer und Brauns ausgeführt und werden demnächst ausführlich in der Dissertation des Herrn Stange veröffentlicht werden. Die Vergleichung der krystallographischen Eigenschaften des Cytisinnitrats, Cytisinhydrobromids und Cytisins-d-tartrats mit den entsprechenden Ulexinsalzen ergab die völlige Übereinstimmung der Krystallform der resp. Salze. Ferner lehrten die Untersuchungen des Herrn Stange, daſs die Salze des Cytisins ein schönes Beispiel für die Erscheinung der Morphotropie sind. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Stange auch an dieser Stelle für diese schönen und mühevollen Untersuchungen meinen besten Dank auszusprechen.

[1]) Dieses Archiv 230, 448.

Der krystallographische Vergleich der beiden Nitrate führte zu folgenden Ergebnissen:

Ulexinnitrat krystallisiert im monoklinen System. Die Krystalle sind nach der Axe b hemimorph. Das Axenverhältnis beträgt

$$a : b : c = 0{,}8079 : 1 : 0{,}7294$$
$$\beta = 112^0\,14'$$

Die Längsfläche (010) ist Ebene der optischen Axen. Die erste Mittellinie steht auf der vorderen Schiefendfläche (101) fast genau senkrecht. Der äufsere Habitus der Krystalle variiert auffällig. Teils sind dieselben tafelförmig nach ($\bar{1}01$), und zwar in der Richtung der Orthodiagonale verlängert, teils in dieser Richtung zusammengedrückt und nach der Längsfläche (010) tafelförmig. Zwischen diesen beiden Extremen scheinen alle Übergangsformen zu existieren. An manchen Individuen sind nur wenige Flächen, diese dafür aber sehr stark entwickelt. Vergleicht man die obigen Daten mit den Messungen, welche Ferd. Schalch,[1]) L. Calderon[2]) und A. Tornquist[3]) am Cytisinnitrat ausgeführt haben, so sieht man sofort, dafs die Beobachtungen für Ulexinnitrat und Cytisinnitrat innerhalb der Fehlergrenzen vollständig übereinstimmen, also für beide Körper die gleiche Krystallgestalt ergeben. Folgende Zusammenstellung möge dies erläutern.

Ulexinnitrat:

$$a : b : c = 0{,}8079 : 1 : 0{,}7294 \text{ (Stange)}$$
$$\beta = 112^0\,14'$$
$$\text{bez. } a : b : c = 0{,}8038 : 1 : 0{,}7259$$
$$\beta = 111^0\,58'$$

Cytisinnitrat:

$$a : b : c = 0{,}8039 : 1 : 0{,}7190 \text{ (Calderon)}$$
$$\beta = 111^0\,47'$$
$$a : b : c = 0{,}8049 : 1 : 0{,}7258 \text{ (Tornquist)}$$
$$\beta = 111^0\,56'.$$

Das Ulexinhydrobromid krystallisiert ebenfalls im monoklinen System. Die Krystalle sind nach der Axe b hemimorph. Als Axenverhältnis wurde ermittelt:

$$a : b : c = 0{,}7643 : 1 : 0{,}7397$$
$$\beta = 107^0\,26'$$

Ebene der optischen Axen ist die Längsfläche (010). Innerer Winkel der optischen Axen ca. 87⁰. Die eine Axe tritt ziemlich genau senkrecht zur Basis (001) aus. Der Habitus der Krystalle ist wechselnd, indessen sind die meisten Individuen prismatisch, entweder nach der

---

[1]) Neues Jahrbuch f. Pharm. 31, 200.
[2]) Zeitschr. Kryst. 4, 232; Jahresbericht 1880, 370.
[3]) Zeitschr. Kryst. 19, 372.

Queraxe, oder nach der Längsaxe (Klinodiagonale). Ein einzelnes Individuum war nach der Richtung der Vertikalaxe verlängert, ein anderes tafelförmig nach der Basis (001). Querfläche, Längsfläche und Basis herrschen stark vor. Fast sämtliche Krystalle zeigten die Hemimorphie in höchst auffälliger Weise. Die Schiefe der Auslöschung zur Richtung der Axe c wurde gemessen = ca. 29°. Danach ist die erste Mittellinie um etwa 61° gegen die positive Richtung der Vertikalaxe c geneigt im stumpfen Winkel β. Die erste Mittellinie ist zugleich Richtung der gröfsten optischen Elastisität; der Charakter der Doppelbrechung ist also negativ. Bezüglich des höchst charakteristischen Verhaltens der Krystalle im polarisierten Lichte sei hier auf die Dissertation des Herrn Stange verwiesen.

Die Krystalle des Cytisinhydrobromids gehören ebenfalls dem monoklinen System an und sind auch hemimorph. Leider gestattete die eigentümliche Gestaltung, bez. Verwachsung des verfügbaren Materials nicht, die für die Bestimmung des Axenverhältnisses erforderliche Zahl von Winkeln zu messen. Indessen konnte berechnet werden:

$$b : c = 1 : 0{,}7397$$
$$\beta = 107^{0}\,24'$$

Ebene der optischen Axen ist die Längsfläche (010). Der innere Winkel der optischen Axen beträgt ca. 87°. Die eine Axe tritt ziemlich genau senkrecht zur Basis aus. Ein aus der zur Untersuchung vorliegenden Druse abgebrochenes Individuum zeigte eine glatte, gut spiegelnde Spaltungsfläche parallel der Längsfläche (010). In der hemimorphen Form, sowie in dem optischen Verhalten stimmt die Cytisinverbindung mit der oben beschriebenen Ulexinverbindung vollkommen überein.

Aus der durch vorstehende krystallographische Untersuchungen bewiesenen Identität der Nitrate bez. Hydrobromide und, wie unten gezeigt werden wird, der Rechtstartrate des Cytisins und Ulexins folgt aber auch die Identität der Basen selbst, die somit nunmehr auch auf krystallographischem Wege endgültig festgestellt ist.

Im Anschlusse hieran seien noch die nachstehenden krystallographischen und chemischen Beobachtungen mitgeteilt, welche teils das über früher von mir beschriebene Salze gesagte ergänzen, teils neue Verbindungen betreffen.

Die Krystalle des Cytisinhydrojodids sind monoklin und nach der Axe b hemimorph. Das Axenverhältnis ist $a : b : c = 0{,}7768 : 1 : 0{,}7462$. $\beta = 107^{0}\,43'$.

In Rücksicht auf den Habitus der Krystalle kann man zwei Typen unterscheiden. Der eine ist tafelig nach der Querfläche (100), der andere dicktafelig nach der vorderen Schiefendfläcche (101), doch nimmt bei dem letzteren Typus die Dicke der Tafel von links nach rechts in der Richtung der Queraxe auffällig ab, sodafs die Krystalle dadurch ein keilförmiges Aussehen annehmen.

Ebene der optischen Axen ist die Längsfläche 010. Die eine optische Axe tritt auf der Basis 001 fast senkrecht aus, die andere auf der Querfläche 100 weniger senkrecht. Die sonstigen Einzelheiten, besonders auch hinsichtlich des Verhaltens der Krystalle im polarisierten Lichte mögen im Original nachgesehen werden. Doch sei noch auf das Vorkommen von Verwachsungen aufmerksam gemacht; zwei Krystalle von Typus 1 bildeten einen Penetrationszwilling.

Das Einfach-chlorwasserstoffsaure Cytisin wurde bereits von Tornquist[1]) krystallographisch untersucht, und von demselben zuerst als monoklin angesprochen. In einer späteren Mitteilung[2]) erklärte Tornquist die Substanz für dem rhombischen System angehörig. Indessen spricht die Beobachtung, dafs das Hydrobromid und Hydrojodid im monoklinen System krystallisieren und dafs es ferner gelang, Mischkrystalle aus Hydrochlorid und Hydrobromid zu erhalten, dafür, dafs das Hydrochlorid ebenfalls monoklin krystallisiert. Bei Krystallisationsversuchen unter dem Mikroskop konnte konstatiert werden, dafs das Hydrochlorid in mehreren Formen zu krystallisieren vermag, welche sich optisch durch verschiedene Stärke der Doppelbrechung, in ihrer Zusammensetzung wahrscheinlich durch verschiedenen Krystallwassergehalt unterscheiden. Form III zeigte durchaus hemimorphe Ausbildung.

Das Rechtsweinsaure Cytisin
$C_{11}H_{14}N_2O \ (CH\,OH\,.\,COOH)_2 + 2\,H_2O$ wurde durch Mischen einer konzentrierten Cytisinlösung mit der berechneten Menge Weinsäurelösung erhalten. Beim Ueberschichten mit absolutem Alkohol schied sich das d-Tartrat in dünnen, langen Nadeln aus. Die wässerige Lösung dieser Krystalle lieferte beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure das Salz in farblosen, durchsichtigen, derben Krystallen. Seiner ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit halber dürfte sich diese Cytisinverbindung besonders für therapeutische Versuche empfehlen. Das Salz ist in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwieriger löslich.

---

[1]) Ber. 1891, 257.
[2]) Zeitschr. Kryst. 19, 372.

Der Wassergehalt dieses Salzes läfst sich durch einfaches Trocknen nicht exakt bestimmen. Im Wassertrockenschrank wird nur etwas mehr als 1 Mol. Wasser abgegeben, im Luftbade bei 100—105° verlor die Substanz zwar noch etwa die 1 Mol. Wasser entsprechende Menge, sinterte dabei aber zusammen und färbte sich stark. Die Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

I. 0,2733 g der lufttrockenen Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4818 g CO_2 und 0,1536 g H_2O.

II. 0,2348 g des Salzes lieferten 15,8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 740 mm.

III. 0,1622 g desselben gebrauchten 4,5 ccm $^1/_{10}$ Norm. KOH (Rosolsäure als Indikator).

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O(CHOH.COOH)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
C = 47,87 Proz.	48,07 Proz.
H = 6,38 „	6,24 „
N = 7,44 „	7,62 „
$^1/_2$ $\overline{Ta}$ = 19,98 „	20,80 „

Die krystallographische Untersuchung des Rechtstartrates zeigte, dafs das Salz ebenfalls im monoklinen System krystallisiert und zwar in Krystallen, welche nach der Axe b hemimorph sind. Als Axenverhältnis wurde gefunden:

$$a : b : c = 0,9221 : 1 : 1,7857$$
$$\beta = 94^0\ 19'$$

Die Längsfläche ist Ebene der optischen Axen. Die eine Axe tritt auf der Basis geneigt aus. Der Habitus der Krystalle ist tafelig nach der Basis (001). Hinsichtlich des optischen Verhaltens vergleiche Stange, Inauguraldissertation, Marburg 1894.

Zum Vergleiche wurde in derselben Weise, wie oben beschrieben, auch das Ulexin-d-Tartrat dargestellt. Die schön ausgebildeten Krystalle gleichen denen des Cytisinrechtstartrats äufserlich vollständig und lieferten folgende analytische Daten:

I. 0,2944 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,1769 g H_2O und 0,5200 g CO_2.

II. 0,3563 g Substanz verbrannten zu 0,2070 g H_2O und 0,6265 g CO_2.

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O(CHOH.COOH)_2 + 2H_2O$
C =	48,17	47,93 Proz.	48,07 Proz.
H =	6,45	6,57 „	6,24 „

Ueber die Krystallform dieses Ulexinrechtstartrats, welche Herr Stange noch nach Abschluss seiner Dissertation zu untersuchen die Freundlichkeit hatte, macht mir derselbe die folgenden Mitteilungen:

Die mir freundlichst übermittelten Krystalle von rechtsweinsaurem Ulexin habe ich im hiesigen mineralogischen Institut krystallographisch untersucht und mit den Krystallen der entsprechenden Cytisinverbindung durchaus identisch gefunden.

Zur Vergleichung füge ich hier zunächst eine Zusammenstellung der betreffenden Winkelwerte ein:

	Cytisin-d-tart.		Ulexin-d-tart.
	gemessen	berechnet	gemessen
a:c = 100:001 =	85° 41′	+	85° 38′
c:q = 001:011 =	60° 41	+	60° 34′ bis 60° 46′
q:q = 011:01$\bar{1}$ =	58° 44′	58° 38′	58° 37′
c:p = 001;$\bar{1}$11 =	71° 59′	71° 59′	72° 5′
a:m = 100:110 =	—	42° 36′	42° 33′

Aufser in den Winkeln und im Krystallsystem stimmen die betreffenden Krystalle aber auch in anderer Beziehung vollständig überein:

Sie sind meist tafelig nach der Basis c und deutlich hemimorph nach der Queraxe b, und zwar derart, dafs sie am linken Ende der Axe b durch vorwiegende Entwicklung der hinteren Hemipyramide p in eine Spitze auslaufen. Dafs diese Spitze sich wirklich immer am linken Ende befindet und nicht auch hin und wieder am rechten Ende vorkommt, wurde an 21 deutlich hemimorphen Krystallen durch eine entsprechende Untersuchung festgestellt.

Die Uebereinstimmung zwischen Cyt-d-tart. und Ul-d-tart. erstreckt sich aber auch auf die Gröfse der Krystalle, Farblosigkeit, Habitus, Zahl der entwickelten Flächen, Ebene der optischen Axen, und endlich auch, was ganz besonders wichtig ist, auf das Verhalten der Krystalle im Polarisationsapparat: Die betr. Interferenzfigur der Basis für Ul-d-tart. stimmt sowohl in Bezug auf ihre Lage, als auch in Bezug auf Anordnung der Farben durchaus mit der beim Cyt-d-tart. beobachteten Interferenzfigur überein. Es stimmt also nicht nur die Ebene sondern auch die Lage und die Dispersion der optischen Axen in beiden Fällen überein.

Ich füge noch hinzu, dafs auch Krystallisationsversuche unter dem Mikroskop zu genau denselben Resultaten führten, wie bei der entsprechenden Cytisinverbindung.

Der Versuch, in derselben Weise, wie das rechtsweinsaure Cytisin auch das entsprechende linksweinsaure Salz darzustellen, verlief insofern negativ, als das Linkstartrat in Wasser so leicht löslich ist, dafs es nicht gelang, aus diesem Lösungsmittel Einzelkrystalle zu erzielen. Beim Verdunsten wurde nur eine krystallinische Masse erhalten. Dagegen lieferte eine verdünnt alkoholische Lösung beim

Verdunsten im Exsiccator das Salz in kleinen, büschelförmig verwachsenen, farblosen Prismen, welche indessen zu einer eingehenden krystallographischen Untersuchung nicht verwendbar waren. Eine vorläufige Untersuchung ergab, dafs die Krystalle dem monoklinen oder rhombischen System angehören, dafs das linksweinsaure von dem rechtsweinsauren Cytisin krystallographisch verschieden ist, und dafs diese Verschiedenheit sich nicht nur auf Enantiomorphie beschränkt. Die Cytisinsalze der Rechts- und Linksweinsäure zeigen also hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform u. s. w. analoge Unterschiede, wie man sie bei entsprechenden Salzen optisch aktiver Basen mit optisch aktiven Säuren bereits mehrfach beobachtet hat.

Das Methylcytisinplatinchlorid, $C_{12}H_{16}N_2O . H_2PtCl_6 + 2^1/_2 H_2O$, habe ich bereits früher[1]) beschrieben. Die Krystalle sind, zufolge der bereits mehrfach citirten Untersuchung des Herrn Stange monoklin und nach der Axe b hemimorph ausgebildet.

Das Axenverhältnis ist a : b : c = 1,0683 : 1 : 1,0416

$\beta = 93^0 6^1/_2{}'$

Die Querfläche a, die Längsfläche b und die Basis c herrschen stark vor. Dadurch wird der Habitus der Krystalle würfelförmig oder, da manche Individuen in der Richtung der Orthodiagonale etwas verlängert sind, kurz prismatisch. Zwillingsbildung, oder irgend welche Verwachsung verschiedener Individuen wurde nicht beobachtet.

Einwirkung von Brom auf Cytisin und Ulexin.

Bereits in seiner ersten Mitteilung über das Cytisin teilt A. Husemann[2]) mit, dafs diese Base mit Bromwasser einen orangefarbenen Niederschlag liefert. Die Einwirkung von Brom auf Ulexin wurde bisher nur von A. W. Gerrard und W. H. Symons[3]) studiert. Sie geben an, dafs Brom in der Chloroformlösung des Ulexins einen weissen Niederschlag von, wie sie vermuten, Monobromulexin erzeugt, wogegen ein Ueberschufs von Brom einen orangefarbenen Körper liefert, der anscheinend Tribromulexin ist. Sie fanden in demselben 55,41 Proz. Br. Für die Formel $C_{11}H_{11}Br_3N_2O$ berechnet sich ein Gehalt von 56,17 Proz. Br.

---

[1]) Dieses Archiv 230, 479.
[2]) Neues Jahrb. XXXI. 1
[3]) Pharm. J. Trans. 1889, (3). XIX. 1029.

Etwas eingehender ist die Einwirkung von Brom auf Cytisin von Magalhaes[4]) studiert worden. Er fand, dafs beim Einwirken von Bromwasser auf eine Cytisinlösung zuerst die Abscheidung eines gelb gefärbten Körpers stattfindet, welcher sich jedoch auf Zusatz von mehr Bromwasser in einen orangeroten Körper verwandelt. Letzterer erwies sich zur Analyse gänzlich untauglich, da selbst nach längerem Liegen über Schwefelsäure stets eine Abgabe von freiem Brom stattfand. Magalhaes vermutet daher, dafs dieser Körper ein leicht zersetzliches Additionsprodukt sei. Um das überschüssige Brom zu entfernen, wurde der orangerote Körper in Wasser suspendiert und so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis völlige Entfärbung eintrat. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des gelblich gefärbten Rückstandes mit kaltem Wasser, wurde derselbe in kochendem Wasser gelöst und von dem ungelösten Teil (Schwefel) abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich fafst momentan schneeweifse Krystallnadeln, welche sich als bromwasserstoffsaures Dibromcytisin $C_{11}H_{12}Br_2N_2O . HBr + \frac{1}{2}H_2O$ erwiesen, aus.

Die dieser Verbindung zukommende Base wurde durch Versetzen der wässerigen Lösung des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins mit Alkali und Ausschütteln derselben mit Chloroform erhalten. Jedoch war sie trotz längerem Liegen über Schwefelsäure nicht fest geworden. Es schien somit durch diese Beobachtungen erwiesen, dafs Cytisin und Ulexin sich in ihrem Verhalten gegen Brom von einander unterscheiden, indem das Cytisin bromwasserstoffsaures Dibromcytisin, das Ulexin aber Tribromulexin liefert. Indessen beruht dieser Umstand, wie ich bereits früher[1]) angab, lediglich auf einer irrtümlichen Deutung der von Gerrard und Symons erhaltenen analytischen Daten.

Die Einwirkung des Broms auf Cytisin, welche ich in wässeriger, alkoholischer, Eisessig- und Chloroformlösung vornahm, vollzieht sich am glattesten in alkoholischer Lösung. Ich verfuhr dabei in folgender Weise. 5 g Cytisin löste ich in 100 g absoluten Alkohols und fügte allmälig in kleinen Portionen eine

[4]) Dissert. Göttingen 1891. 44.

[1]) Verh. d. 64. Vers. d. Ges. Deutscher Naturf. u. Aerzte, Halle 1892, S. 195.

abgekühlte Lösung von 50 g Brom in 200 g absoluten Alkohols hinzu. Zunächst entsteht ein gelblicher Niederschlag, der sich bei weiterem Bromzusatz beträchtlich vermehrt; zugleich nimmt die Lösung saure Reaktion an. Dann bewirkt mehr Brom die Entstehung einer braunroten, völlig klaren Lösung und erst wenn der Rest der obigen Brommenge zugesetzt wird entsteht ein krystallinischer Niederschlag, dessen Menge sich beim Stehen bez. öfterem Umschwenken noch beträchtlich vermehrt. Dieser Niederschlag wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und auf Fliefspapier getrocknet. Er stellt das Perbromid des Bromwasserstoffsauren Dibromcytisins,

$$C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HBr + \frac{1}{2}H_2O + 2\ Br,$$

dar. Es ist ein orangefarbenes, mikrokrystallinisches Pulver, welches kein Brom exhaliert und monatelang unverändert aufbewahrt werden kann. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge der lufttrocknen Substanz mit einer abgemessenen, überschüssigen Menge $^1/_{10}$ Norm. Natriumthiosulfatlösung übergossen und nach Zusatz von etwas Jodkalium so lange unter gelindem Erwärmen und fleifsigem Umschütteln zur Seite gestellt, bis das ungelöste vollkommen entfärbt war. Sodann wurde der Ueberschufs des Thiosulfats zurücktitriert.

I. 0,1818 g des Perbromids erforderten 6,1 ccm. $^1/_{10}$ Norm. Thiosulfat.

II. 0,3966 g des Perbromids einer zweiten Darstellung verbrauchten 13,0 ccm $^1/_{10}$ Norm. Thiosulfat.

III. 0,4502 g desselben Körpers verlangten 14,7 ccm $^1/_{10}$ N. Thiosulfat.

Gefunden:			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{11}H_{12}Br_2N_2O\ HBr + \frac{1}{2}H_2O + 2\ Br$
26,79;	26,22;	26,12 Proz. Br.	2 Br = 26,75 Proz.

Wurde bei der Darstellung nicht darauf geachtet, dafs der zuerst entstandene Niederschlag vor der Ausfällung des Perbromids wieder völlig in Lösung gegangen war, so wurde ein nicht völlig reines Perbromid erhalten. Bei der Untersuchung eines solchen Produkts wurden z. B. gefunden 21,4 Proz.; 21,6 Proz.; 21,7 Proz. Br. Wahrscheinlich ist dasselbe dann mit bromwasserstoffsaurem Dibromcytisin verunreinigt. Für die Weiterverarbeitung auf letzteres kann es daher ohne Schaden verwendet werden.

Bromwasserstoffsaures Dibromcytisin

$$C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HBr + \frac{1}{2}H_2O.$$

Einfacher, als nach der oben beschriebenen, von Magalhaes befolgten Methode, erhält man das bromwasserstoffsaure Dibromcytisin, wenn man das Perbromid mit verdünntem Alkohol bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade digeriert. Die filtrierte Lösung liefert beim Abkühlen direkt die zarten, seideglänzenden Nadeln des bromwasserstoffsauren Salzes, deren Schmelzpunkt ich (im Roth'schen Apparat) bei 223° fand. Der Schmelzpunkt blieb auch bei wiederholtem Umkrystallisieren konstant. Einige Grade höher tritt Zersetzung ein (nach Magalhaes bei 228°). Aus den Mutterlaugen können durch Eindampfen weitere Krystallisationen erzielt werden. Sind die letzten Laugen sehr gefärbt, so entfärbt man sie zweckmäfsig mit etwas Tierkohle. Beim freiwilligen Verdunstenlassen der Mutterlaugen erhält man das Salz in kompakten, durchsichtigen Prismen. Dieselben sind indessen mit den nadelförmigen Krystallen identisch. Sie schmelzen ebenfalls bei 223° und lassen sich durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser unschwer in die feinen Nadeln verwandeln.

Die Analyse des Salzes lieferte folgende Daten:

I. 0,2394 g Substanz verloren im Wassertrockenschrank 0,0138 g H_2O.
II. 0,2914 g Substanz verloren bei 120° getrocknet 0,0054 g H_2O.
III. 0,3056 g Substanz verloren bei 120° getrocknet 0,0056 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{11}H_{12}Br_2N_2O . HBr + \frac{1}{2} H_2O$:
H_2O =	1,59;	1,85;	1,83 Proz.	H_2O = 2,05 Proz.

IV. 0,2580 g der getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2853 g CO_2 0,0752 g H_2O.
V. 0,3000 g derselben lieferten 0,3324 g CO_2 und 0,0864 g H_2O.
VI. 0,4360 g derselben lieferten 24,9 ccm. feuchten N bei 20° und 743 mm.
VII. 0,4154 g derselben lieferten 23,2 ccm feuchten N bei 16,8° und 755 mm.
VIII. 0,2356 g derselben gebrauchten 5,5 ccm $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung und lieferten 0,1024 g Ag Br.

	Gefunden:					Berechnet für
	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	$C_{11}H_{12}Br_2N_2O . HBr$
C.	30,22;	30,22;	—	—	—	30,76 Proz.
H.	3,22;	3,20;	—	—	—	3,03 „
N.	—	—	6,42;	6,45	—	6,52 „
Br[1])	—	—	—	—	18,67; 18,50.	18,63 „

[1]) Als HBr vorhandenes.

Dibromcytisin. $C_{11}H_{12}N_2OBr_2 + 3H_2O$.

Macht man eine konzentrierte Lösung des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins mit Natronlauge alkalisch, so scheidet sich das Dibromcytisin in Form gelatinöser Flocken aus. Schüttelt man mit Chloroform aus, so erhält man, nach dem Abdestillieren des Chloroforms, das Dibromcytisin in Form eines zähen, braunen Oeles. Giefst man nun auf dieses Oel etwas Wasser auf, so beginnt die Base zunächst an den Rändern durchscheinend und weifs zu werden und verwandelt sich allmälig, rascher, wenn man gelinde erwärmt, in eine weifse, halbdurchscheinende, knorpelartige Masse. In siedendem Wasser ist das Dibromcytisin ziemlich leicht löslich, wenig in kaltem Wasser. Läfst man eine, selbst ziemlich verdünnte, heifs bereitete Lösung der Base erkalten, so gesteht die Flüssigkeit vollständig in eine weifse, durchscheinende Gallerte. War die Lösung einigermafsen konzentriert, so ist diese Gallerte so konsistent, dafs man das Gefäfs umkehren kann, ohne dafs etwas ausfliefst. Dampft man aber die wässerige Lösung der Base so weit ein, dafs sich auf der Oberfläche Dibromcytisin in Form öliger Tröpfchen auszuscheiden beginnt, so krystallisiert die Base beim Erkalten in Form weifser, undurchsichtiger Warzen aus. Diese Eigenschaften des Dibromcytisins erklären es auch, dafs die heifs bereitete, mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins beim Erkalten ebenfalls gelatiniert. Das Dibromcytisin schmilzt bereits bei 63°. Wegen dieses niedrigen Schmelzpunktes wurde der Krystallwassergehalt nicht direkt, sondern durch eine Titration bestimmt.

0,1638 g Dibromcytisin erforderten zur Sättigung 41,2 ccm $^1/_{100}$ $N.H_2SO_4$ unter Anwendung von Jodeosin als Indikator. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht der Base zu 397,5, wogegen die Formel $C_{11}H_{12}Br_2N_2O + 3H_2O$ das Molekulargewicht 402 verlangt. Das Dibromcytisin krystallisiert also mit drei Molekülen Krystallwasser.

Die Analyse der Base ergab folgende Werte:

I. 0,2860 g der lufttrockenen Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3411 g CO_2 und 0,1108 g H_2O.

II. 0,3606 g ergaben 22,6 ccm feuchten N. bei 20° u. 743 mm.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2Br_2O + 3H_2O$
C =	32,49	—	32,83 Proz.
H =	4,3	—	4,47 „
N =	—	7,00	6,96 „

Genau ebenso wie das Cytisin verhielt sich auch das Ulexin bei der Behandlung mit Brom. Es lieferte zunächst das Perbromid, welches durch Kochen mit verdünntem Alkohol in die farblosen, seideglänzenden Nadeln des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins übergeführt werden konnte. Das aus Ulexin dargestellte Hydrobromid glich dem aus Cytisin erhaltenen vollständig. Es schmolz ebenfalls bei 223°. Seine heifs bereitete und mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung gelatinierte in der oben beschriebenen charakteristischen Weise. Bei der Analyse lieferte das Salz folgende Ergebnisse:

I. 0,7006 g Substanz verloren beim Trocknen im Wassertrockenschrank 0,0114 g H_2O.

II. 0,6892 g getrockneter Substanz erforderten zur Titration 15,93 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlösung.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}Br_2N_2O\,HBr + {}^1/_2 H_2O$.
H_2O = 1,62 Proz.	2,05 Proz.
Br[1]) = 18,47 „	18,63 „

Auch die Base selbst verhielt sich in jeder Beziehung, wie das aus Cytisin dargestellte Dibromcytisin. Sie liefs sich aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung mit Hülfe von Chloroform ausschütteln, hinterblieb beim Abdestillieren des Chloroforms als zähes, braunes Oel und wurde durch Behandeln mit Wasser knorpelartig und weifs. Ihre verdünntere, heifs bereitete, wässerige Lösung gelatinierte beim Erkalten, wogegen es sich aus stark konzentrierter Lösung ebenfalls in Form weifser, nicht durchscheinender Wärzchen abschied, welche denselben Schmelzpunkt besassen, wie das Dibromcytisin.

Dibromcytisinnitrat. $C_{11}H_{12}Br_2N_2O\,.\,HNO_3$.

Versetzt man die heifs bereitete Lösung des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins mit der berechneten Menge Silbernitrat und filtriert heifs von dem ausgeschiedenen Bromsilber ab, so krystallisiert beim Erkalten das Dibromcytisinnitrat in langen, dünnen, atlasglänzenden Nadeln aus. Ebenso kann man das Dibromcytisinnitrat darstellen, wenn man die wässerige Lösung des Dibromcytisins mit Salpetersäure neutralisiert. Das Salz ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, leicht löst es sich in heifsem Wasser auf.

[1]) Als HBr. vorhandenes.

Das Salz sintert gegen 180° etwas zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 196—197°. Bei der Analyse lieferte es folgende Daten:

0,1740 g Substanz lieferten 15,4 cc feuchten N bei 19,4° und 748 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}Br_2N_2O . HNO_3$
N = 10,11 Proz.	10,21 Proz.

Acetyldibromcytisin $C_{11}H_{11}N_2Br_2O . CO . CH_3$.

Zur Darstellung des Acetyldibromcytisins wurde die gepulverte Base in einem Kölbchen einige Zeit auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid erwärmt, das Produkt mit etwas absolutem Alkohol in ein Krystallisierschälchen gepsült, zur Trockne verdampft, nochmals mit Alkohol übergossen, wieder zur Trockne verdampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung schied beim Verdunsten über Schwefelsäure das Acetyldibromcytisin in Form schwach grüngelblich gefärbter Nädelchen aus. Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich und schmelzen bei 164°.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Resultate:
0,1854 g der Substanz lieferten 11,2 cc feuchten N bei 16° und 742 mm

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{11}Br_2N_2O . CO CH_3$
N = 6,84 Proz.	7,18 Proz.

Dibromcytisinplatinchlorid $(C_{11}H_{12}Br_2N_2O)_2H_2PtCl_6$

Die Lösung des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins wurde, behufs Darstellung des Platindoppelsalzes, mit Chlorsilber im Ueberschufs digeriert. Ein Teil des Filtrats wurde zur Darstellung des Golddoppelsalzes zur Seite gestellt, der Rest mit Salzsäure sauer gemacht und mit Platinchlorid versetzt. Sofort schied sich ein Niederschlag aus, der abfiltriert, mit etwas Wasser ausgewaschen und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Die Krystalle des Dibromcytisinplatinchlorids sind dem Platinsalmiak täuschend ähnlich. Bisweilen jedoch erhält man das Salz auch in feinen, glänzenden Nadeln, welche indessen beim Umkrystallisieren in die erstere Form übergehen.

Die Analyse des Salzes hatte folgendes Ergebnis:

I. 0,4648 g Substanz lieferten 0,0816 g Pt
II. 0,2242 g „ „ 0,0400 g Pt
III. 0,1224 g der nadelförmigen Krystalle lieferten 0,0214 g Pt

Gefunden			Berechnet für
I.	II.	III.	$(C_{11}H_{12}Br_2N_2O)_2H_2PtCl_6$
Pt = 17,55	17,84	17,48 Proz.	17,59 Proz.

Dibromcytisingoldchlorid $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HAuCl_4$.

Die gelegentlich der Darstellung des Dibromcytisinplatinchlorids reservierte Lösung von Dibromcytisinhydrochlorid wurde behufs Gewinnung des Golddoppelsalzes mit Salzsäure angesäuert und mit Goldchlorid versetzt. Sofort fiel ein dichter, citronengelber Niederschlag, der abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Aus heifsem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, bildete er braunrote, glänzende Schüppchen. In kaltem Wasser ist das Goldsalz schwierig löslich, leichter wird es von heifsem Wasser aufgenommen. Die Analyse des Dibromcytisingoldchlorids ergab folgendes Resultat:

0,2926 g Substanz lieferten 0,0810 g Au

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HAuCl_4$
Au = 27,68 Proz.	27,51 Proz.

Verhalten des Dibromcytisins gegen Barytwasser, Silberoxyd und Silbernitrat.

Kocht man das Dibromcytisin mit Barytwasser, so findet keine Einwirkung statt. Man kann die unveränderte Base mit Chloroform ausschütteln. Ihre Identität mit dem Ausgangsprodukt wurde durch Verwandeln derselben in das Hydrobromid erwiesen. Das erhaltene Salz besafs die Eigenschaften des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins. Es schmolz bei 223° und lieferte bei der Analyse folgende Daten:

0,7006 g Substanz verloren beim Trocknen im Wassertrockenschrank 0,0114 g H_2O.

0,6892 g getrockneter Substanz verbrauchten zur Titration 15,93 cc $^1/_{10}$-N.-Silberlösung.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HBr + ^1/_2 H_2O$
H_2O = 1,62 Proz.	H_2O = 2,05 Proz.
Br (als HBr) = 18,47 Proz.	Br = 18,63 „

Ebenso ist feuchtes Silberoxyd, selbst beim Kochen, ohne Einwirkung auf das Dibromcytisin. Heifs abfiltriert und mit Bromwasserstoffsäure gesättigt, resultierten wiederum die atlasglänzenden, weifsen Nadeln des Dibromcytisinhydrobromids. Das Salz schmolz bei 223° und lieferte folgende Analysenzahlen:

0,2700 g Substanz verloren im Wassertrockenschrank 0,0042 g H_2O.

0,2654 g getrockneter Substanz erforderten 6,2 cc 1/10-N.-Silberlösung zur Titration.

Diese Zahlen entsprechen 1,55 Proz. H_2O und 18,72 Proz. Br als HBr), wogegen sich für $C_{11}H_{12}Br_2N_2O . HBr + 1/2 H_2O$ berechnen 2,05 H_2O bez. 18,63 Proz. Br.

Als ich Dibromcytisinhydrobromid zunächst mit einem Molekul Silbernitrat kochte, schied sich Bromsilber aus, von welchem heifs abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde nun mit noch zwei Molekulen Silbernitrat versetzt. Indessen erfolgte auch bei stundenlangem Kochen keine weitere Abscheidung von Bromsilber mehr, auch nicht auf Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure. Dagegen gestand die beim Kochen stark konzentrierte Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Gewirr feiner, seideglänzender, weifser Krystallnadeln. Abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisiert, erwiesen sich dieselben durch ihr Aeufseres, ihren Schmelzpunkt und ihren Stickstoffgehalt als Dibromcytisinnitrat.

0,1820 g Substanz lieferten 16,2 ccm feuchten N. bei 16,2° und 740 mm

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}Br_2N_2O . HNO_3$
N = 10,09 Proz.	10,21 Proz.

Dagegen wirkt alkoholische Kalilauge auf Dibromcytisin im zugeschmolzenen Rohr bei 160—170° unter Bildung von Bromkalium ein. Die betreffenden Versuche sind indessen noch nicht zum Abschlufs gebracht. Ebenso mufs ich mir den Bericht über die Versuche, das Dibromcytisin mittelst Eisessig und Zinkstaub zu reduzieren, wobei ebenfalls Brom eliminiert wird, für eine folgende Mitteilung ersparen; der alkalisch gemachten Flüssigkeit konnte mittelst Chloroform eine Base entzogen werden, welche in Form einer weifsen, krystallinischen Masse hinterblieb, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Diese Base konnte bisher noch nicht in analysierbarer Form erhalten werden. Die Analysen der Gold- und Platinsalze lassen vermuten, dafs dieselbe nicht einheitlich ist.

Phosphorpentachlorid ist auf Cytisin in Chloroformlösung ohne Einwirkung. Die in üblicher Weise aus dem Reaktionsprodukt gewonnene Base lieferte ein Platindoppelsalz, welches dem Cytisinplatinchlorid völlig glich. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

0,2412 g Substanz verloren im Wassertrockenschrank 0,0153 g H_2O.
0,2259 g der getrockneten Substanz lieferten 0,0731 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O\,H_2PtCl_6 + 2^1/_2\,H_2O$
H_2O = 6,34 Proz.	6,98 Proz.
Pt = 32,36 „	32,44 „

Ebenso glich das Goldsalz in seiner Krystallform und seinem Schmelzpunkt vollständig dem Cytisingoldchlorid. Bei der Analyse wurden aus 0,2650 g des Goldsalzes 0,0978 g Au erhalten.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O \cdot HAuCl_4$
Au = 36,90 Proz.	37,11 Proz.

Verhalten des Cytisinnitrats gegen konz. Salpetersäure.

Erhitzt man 5 g Cytisinnitrat mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure in einem Schälchen unter Umrühren auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung alsbald rotgelb und entwickelt reichliche Mengen nitroser Gase. Fährt man nun solange mit dem Erhitzen fort, bis ein herausgenommener Tropfen der Lösung beim Eintragen in Wasser eine Trübung liefert und giefst dann die ganze Reaktionsflüssigkeit in kaltes Wasser, so erhält man einen reichlichen, blafsgelben Niederschlag. Derselbe wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Auf diesem Wege wurde der neue Körper in zarten, blasgelben Schüppchen erhalten, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind, in siedendem Wasser verhältnismäfsig leicht sich lösen und bei 237° schmelzen. Die Krystalle sind wasserfrei; sie liefern die Liebermannsche Nitrosoreaktion sehr schön. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

I. 0,2851 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,5276 g CO_2 und 0,1176 g H_2O.

II. 0,2076 g Substanz ergaben 39 ccm feuchten Stickstoff bei 16,8° und 742 mm

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{11}H_{12}N_4O_4$
C =	50,45	— Proz.	50,00 Proz.
H =	4,46	— „	4,58 „
N =		21,26 „	21,26 „

Die erhaltenen Werte stimmen demnach auf ein *Nitronitrosocytisin,* $C_{11}H_{12}N_2O . NO . NO_2$. Mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers, besonders der bei der Reduktion desselben auftretenden Spaltungsprodukte, bin ich noch beschäftigt.

Marburg a./L., Pharm. chem. Institut,
den 11. März 1894.

---

53. Nachweis von Jod im Harn.

Von Henrik Sandlund aus Finnland.

(Eingegangen den 13. III. 1894.

Von den Methoden, die für den quaitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung des Jods im Harn von verschiedenen Autoren angegeben sind, habe ich auf Anregung und unter Leitung meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. E. Schmidt, einige einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Die hierbei erzielten Resultate, welche nicht ohne praktisches Interesse sind, mögen im Nachstehenden kurz zusammengefaſst werden.

I. Nach Pierre Scivoletto's Methode werden zum qualitativen Nachweis das Jods im Harn Stärkekleisterpapierstreifen mit dem zu untersuchenden Harn befeuchtet, und diese alsdann den Dämpfen der rauchenden Salpetersäure ausgesetzt: Blaufärbung des Streifens bei Gegenwart von Jod — Neubauer & Voge Harnanalyse, 9. Auflage, pag. 349.

Nach dieser Methode habe ich zwar in einem Harn, der auf 100 ccm mit 0,01 g Jodkalium versetzt war, eine 0,00001 g KJ. entsprechende Menge Jod nachweisen können, jedoch gelingt bei dieser Verdünnung diese Probe nur dann, wenn man den auf das Papier gebrachten Harn erst soweit eintrocknet, daſs das Papier nur noch wenig feucht ist, nur 1 bis 2 Tropfen rauch. Salpetersäure anwendet und endlich gut aufpaſst, ob die schnell vorübergehende Blaufärbung sich überhaupt einstellt. Auf etwa 1 cm breite und 10 bis 12 ccm lange Papierstreifen kann man nur etwa 0,1 ccm Harn unterbringen.

II. Mit einer konzentrierten Lösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat — siehe Neubauer & Vogel, Harnanalyse

9. Auflage, pag. 349 — habe ich nicht operiert, da diese Methode vor der Methode mit verd. Schwefelsäure, Kalium- resp. Natriumnitrit und Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Stärkekleister (siehe unten), da auf denselben Prinzipien beruhend, keine Vorteile bieten dürfte.

III. Für Harne, welche nur sehr geringe Mengen Jod enthalten, eignet sich der Nachweis mit Brom- oder Chlorwasser auch nicht gut, da schon ein geringer Ueberschufs hieran die Reaktion abschwächt oder unter Umständen ganz aufhebt.

Die Methode nach A. F. Jolles — 10 ccm Harn mit gleichem Volumen konz. Salzsäure versetzen, 2 bis 3 Tropfen schwacher Chlorlösung längs der Wand der Eprouvette zufliefsen lassen und eventueller Zusatz von Stärkekleister: Auftreten an der Ueberschichtungsstelle von einem gelbbraunen resp. intensiv blauen Ring — Zeitschrift f. analytische Chem. XXX. pag. 289 — gab nicht so gute Resultate, wie nachstehende, schon längst bekannte Methode.

IV. Verdünnte Schwefelsäure, circa 1 : 4, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform oder verdünnter Stärkekleister sind leicht zur Hand; dazu braucht man eine wässerige Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit. Eine Verdünnung von 1 T. Natriumnitrit in 500 T. Wasser schien mir als die zweckentsprechendste. 5 ccm Harn, der auf 100 ccm 0,001 g Jodkalium, entsprechend 0,000765 g Jod enthält, färben nach Zusatz von etwa 1 ccm obiger Schwefelsäure und 1 bis 3 Tropfen Natriumnitritlösung und Umschütteln, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform deutlich rosa.

Diese Reaktion ist also noch bei einer Verdünnung oder einen Gehalt von weniger als $^1/_{1000}$ Proz. sicher.

Führt man die Probe gleichzeitig unter gleichen Bedingungen mit jodfreiem und jodhaltigem Harn aus, so kann man, wenn man nach dem Umschütteln die beiden Gläser nebeneinander hält, jodhaltigen Harn von jodfreiem noch bei einem Gehalt von 0,00000765 g Jod in 5 ccm Harn differenzieren (0,000153 auf 100).

Diese Methode läfst demnach an Einfachheit, Sicherheit und Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig.

V. Die Methode, welche auf der Abscheidung des Jods durch Palladiumchlorür basiert, steht der erwähnten Methode unbedingt sowohl an Schärfe, als auch an Sicherheit nach. Handelt es sich

um noch kleinere Jodmengen, so ist der unter IIa. pag. 182 angegebene Weg einzuschlagen, und das Jod in der erzielten Lösung, wie oben, nachzuweisen.

Von quantitativen Bestimmungsmethoden des Jods im Harn sind mehrere in Anwendung gekommen. Siehe Neubauer & Vogel, Harnanalyse, IX. Aufl., umgearbeitet von Huppert; Jolles, Zeitschrift für analytische Chemie XXX. pag. 290 u. a.

Alle diese Methoden entbehren jedoch für die pharmaceutische und medizinische Praxis der Einfachheit in der Ausführung und zum Teil auch der Genauigkeit in den erzielten Resultaten. Ich habe daher versucht, die quantitative Bestimmung des Jods im Harn in der folgenden wesentlich einfacheren Weise zur Ausführung zu bringen.

I. Durch Fällen des mit Salpetersäure angesäuerten Harns mit Silbernitrat, Reduktion der Silberfällung mit Zink und Salzsäure, Destillation der erzielten Lösung mit $Fe_2 Cl_6$ und Titrieren des in Jodkaliumlösung aufgefangenen Destillats mit $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung; oder

II. Durch Eindampfen des Harns, nach Zusatz von Natriumcarbonat, auf dem Wasserbade in einer Platinschale, Verkohlen und Veraschen des Rückstandes, schwaches Ansäuern der wässerigen Lösung mit verd. Salzsäure und Destillation mit Eisenchlorid.

Letzterer Weg führt schneller zum Ziele, wenn bei sehr geringem Jodgehalt eine gröfsere Menge Harn, der schlecht filtriert, in Arbeit genommen werden mufs.

Zu I.: 25 bis 50 ccm filtrierten Harns — nur wenn die qualitative Reaktion eine schwächere Rotfärbung des CS_2 oder $CH Cl_3$ giebt, ist, um ein sicheres Resultat zu erhalten, eine gröfsere Harnmenge nötig — werden mit Salpetersäure stark angesäuert und unter Umrühren tropfenweise mit so viel Silbernitratlösung 1 : 20 versetzt, dafs das Filtrat einer besonderen Probe keine Jodreaktion mehr liefert. Ein kleiner Ueberschufs an Silbernitrat ist vorteilhaft. Dann wird einige Zeit, etwa eine halbe Stunde, unter bisweiligem Umrühren auf dem Wasserbade digeriert, erkalten gelassen, durch ein kleines Filter (von 6,5 cm Durchm.) filtriert und der im Wesentlichen aus Jodsilber bestehende Niederschlag mit Wasser bis zum

Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Dann wird Filter mit Niederschlag in einen etwa 100 bis 200 ccm fassenden Kolben oder in ein anderes passendes Gefäfs gebracht und nach Zusatz von 8 ccm Wasser mit 4 ccm Salzsäure von 25 Proz. HCl (spez. Gew. 1,124) und 2 g *Zincum pulv.* reduziert. Dabei ist der Kolben schräg zu halten, damit die aufspritzenden Flüssigkeitströpfchen aus dem Gefäfs nicht entweichen können. Die Reduktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade begünstigt. Nach beendeter Reduktion filtriert man heifs durch ein Filter von ebenfalls 6,5 cm Durchmesser direkt in einen passenden Destillationskolben*) von etwa 100 ccm Inhalt und spült Reduktionskolben und Filter nach und nach mit kleinen Mengen heifsen Wassers nach. Läfst man nach jedesmaligem Aufgiefsen die Flüssigkeit vom Filter gut ablaufen und hilft man durch leises Aufdrücken mit der Handfläche noch etwas nach, so hat man alles Zinkjodid in dem Kolben, sobald die Flüssigkeitsmenge in demselben 35 bis 40 ccm beträgt. Hierbei scheidet sich gewöhnlich in dem Kolben etwas Zinkoxychlorid ab, was aber das Resultat nicht beeinflufst. Man fügt dann 3 bis 4 g krystallisiertes Eisenchlorid in Substanz zu, verbindet den Kolben mit einem passenden Ableitungsrohr (die aneinander stofsenden Ränder des Kolbenhalses und des Ableitungsrohres sind eben geschliffen, so dafs sie gut aufeinander passen und keinen Durchgang für die Joddämpfe gewähren), das in eine Jodkaliumlösung von etwa 1 g KJ taucht. Der auf einem Drahtnetze stehende Kolben wird nun mit der Flamme vorsichtig erhitzt. Sobald das Kochen anfängt, schäumt die Flüssigkeit und man mufs gut aufpassen, damit nichts übersteigt. Auch ist das Erhitzen während der Destillation möglichst nicht zu verringern, um ein Zurücksteigen zu vermeiden. Später siedet die Flüssigkeit ruhig und kann man dieselbe sich selbst überlassen. Die Vorlage mit der Jodkaliumlösung ist gut zu kühlen. Wenn etwa 12—15 ccm in dem Kolben noch vorhanden sind, (die Hauptmenge des Jods geht schon in den ersten Anteilen über), kann man mit der Destillation aufhören, indem man das Ableitungsrohr und den Kolben von einander trennt und dann erst die Flamme unter den Kolben löscht. Die Destilla-

---

*) Ich verwende für die folgende Operation einen Bunsen'schen Braunsteinbestimmungsapparat.

tion dauert 20 Minuten bis $^1/_2$ Stunde. Nach Abspülen des Ableitungsrohres titriert man das Destillat mit $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung, unter Anwendung von Stärkekleister als Indikator.

Das Ansäuern des Harns, Fällen mit Silbernitrat und Auswaschen des Silberniederschlages führt man am besten am selben Tage aus, um die Abscheidung von Harnsäure, welche die Reduktion beeinträchtigt, zu verhüten.

Von den zahlreichen, mit Lösungen von geschmolzenem reinem Jodkalium und dest. Wasser resp. Harn ausgeführten Proben führe ich, der Kürze halber nur nachstehende zwei an.

1. 0,1308 g reinen geschmolzenen Jodkaliums, entsprechend 0,100 g Jod wurden mit Wasser zu 100 cc gebracht und das Jod in der Lösung nach obiger Methode bestimmt. Das Destillat erforderte 7,74 cc $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung.

   $0,0127 \times 7,74 = 0,0983$ g Jod gefunden.

2. 0,1308 g Jodkalium = 0,100 g Jod wurden in Harn zu 100 cc gelöst und das Jod in der Lösung, wie oben erörtert, bestimmt. Das Destinat erforderte 38,2 cc $^1/_{50}$-Normal-Natriumthiosulphatlösung.

   $0,00254 \times 38,2 = 0,097$ g Jod gefunden.

Nachdem ich diese verhältnismäfsig guten Resultate erhalten hatte, wurden mehrere Bestimmungen mit Harnen, welche von den hiesigen Kliniken geliefert waren, sowohl Jodkalium-Harnen (nach innerlicher Darreichung von Jodkalium) als auch Jodoform-Harnen (Jodoform sowohl extern als intern angewendet) ausgeführt.

3\. u. 4. In zwei Proben, je 100 cc desselben Jodkalium-Harns habe ich gefunden 0,0267 g resp. 0,0269 g Jod.

5\. u. 6. In zwei Proben, je 50 cc eines zweiten Jodkalium-Harns fand ich 0,05867 g resp. 0,058 g Jod.

7\. u. 8. In zwei Proben, je 50 cc einer dritten Marke waren 0,02667 g resp. 0,0264 g Jod zu finden.

9\. 50 cc Jodkalium-Harn einer vierten Marke ergaben 0,0678 g Jod.

10\. 30 cc desselben Harns = 0,040386 g Jod, entsprechend 0,0673 g Jod in 50 cc Harn.

Nach der Methode II, pag. 179, werden 25 bis 50 cc Harn oder bei geringem Jodgehalt eine gröfsere Menge (siehe pag. 179) in einer Platinschale nach Zusatz von etwas Natriumcarbonat — 1 g entwässertes Carbonat auf 100 cc Harn — auf dem Wasserbade zur

Trockne eingedampft und dann auf der Flamme vorsichtig verkohlt. Die Kohle wird dann entweder

a) gut verascht (bleiben organische Teile in der Asche zurück, so entstehen bei der weiteren Behandlung Gase, die auf die in der Vorlage vorhandene KJ-Lösung einwirken und das Resultat erhöhen), die Asche mit wenig Wasser aufgenommen, direkt in den Destillationskolben gebracht, die Schale nach und nach mit soviel Wasser gut nachgespült, dafs die Flüssigkeit im Kolben 30 bis 40 cc beträgt, die Flüssigkeit dann mit verdünnter Salzsäure schwach sauer gemacht und auf dem Wasserbade zur Verjagung der Kohlensäure gelinde erwärmt; der Kolben ist dabei schräg zu halten. Nach Zusatz von 3 bis 4 g krystallisiertem Eisenchlorid in Substanz wird destilliert etc., wie unter I gesagt, oder

b) man zieht die Kohle solange mit heifsem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert, trocknet die Kohle, brennt dieselbe in der Schale weifs, bringt nach dem Erkalten das Filtrat dazu, dampft bis zur Trockne ein, glüht den Rückstand schwach und vorsichtig, bringt denselben nach dem Erkalten durch Nachspülen mit H_2O in den Destillationskolben und verfährt dann weiter wie nach a.

Der erste Weg dürfte der bequemere sein.

11. 200 cc Harn (von einem Patienten nach Wundbehandlung mit Jodoform stammend) ergaben nach Methode I 0,004826 g Jod.
12. 200 cc desselben Harns nach der Methode II b 0,00508 g Jod.
13. In 75 cc eines zweiten Harns (von einem Patienten nach Einnehmen von Jodoform stammend) wurden nach Methode I 0,014224 g Jod gefunden. In 100 cc Harn demnach 0,019 g Jod.
14. 100 cc desselben Harns nach Methode II b behandelt, ergaben 0,0195 g Jod.
15. 30 cc eines dritten Harns — ebenfalls nach innerlicher Behandlung mit Jodoform — ergaben nach Methode I auf 100 cc berechnet 0,028 g Jod.
16. In 50 cc desselben Harns wurden nach Methode II a 0,0294 g Jod auf 100 cc berechnet, gefunden.

Die Ergebnisse der ausgeführten Analysen bestätigen nochmals die schon öfters ausgesprochene Ansicht, dafs das Jod, gleichgültig ob es in Form eines anorganischen Salzes oder einer orga-

nischen Verbindung dem Organismus einverleibt wird, sich in dem Harn nur als anorganisches Salz ausscheidet.

Aus dem vorher Angeführten geht hervor, dafs die genannten Methoden in der Ausführung verhältnismäfsig einfach sind, sehr übereinstimmende Resultate liefern und dieselben daher ohne Zweifel in der Praxis Beachtung finden dürften.

Marburg, im August 1893.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Bonn.

Ueber das Additionsprodukt von Pyridin mit Monochloraceton.

Von Dr. med. H. Dreser, Privatdozent und Assistent.

(Eingegangen den 14. März 1894.)

Von pharmakologischen Gesichtspunkten ausgehend, beabsichtigte ich die Wirkungen eines Alkaloides zu untersuchen, welches zugleich Ammoniumbase und auch Keton ist. Die beiden Körper Monochloraceton und Pyridin addieren sich zu einer Ammoniumbase ebenso wie Jodmethyl und Pyridin;

$$C_5H_5N + Cl\,CH_2{-}CO{-}CH_3 = C_5H_5 \equiv N{<}^{Cl}_{CH_2-CO-CH_3}$$

Da, wie ich aus Beilstein's Handbuch der organischen Chemie ersehe, diese Verbindung noch nicht beschrieben ist, führe ich hier kurz die Darstellung und einige Salze an.

Mischt man in molekularem Verhältnis Monochloraceton (Mol. Gew. 92,5) und Pyridin (79), so ist gewöhnlich nach längstens 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur die Flüssigkeit zu einem Krystallkuchen erstarrt, der eine gelbliche bis gelbbraune Farbe besitzt. Kleine Reste von unverbundenem Pyridin und Monochloraceton sind noch eingeschlossen. Erwärmt man dagegen das Gemisch auf dem Wasserbade so erfolgt die Reaktion zwar unmittelbar, aber die eintretende dunkelbraune Färbung bedingt wegen der nachfolgenden Reinigungsoperationen leicht erhebliche Verluste.

Die Krystalle, welche das Chlorhydrat der neuen Ammoniumbase vorstellen, sind äufserst hygroskopisch. Das bei Zimmertempe-

ratur entstandene gelbliche Produkt läfst sich leicht weifs erhalten, indem man es mehrfach mit Aether, der mit Chlorcalcium entwässert ist, bearbeitet; die gelbe Verunreinigung, das noch unveränderte Pyridin und Monochloraceton werden damit entfernt und nach dem Trocknen in dem von Prof. H. Meyer angegebenen Trockenapparat (im Vacuum, über H_2SO_4 und gleichzeitig bei 100°) erhält man die weifse Krystallmasse gewichtskonstant.

Eine Chlorbestimmung gab folgende Zahlen:

1,2818 g des salzsauren Salzes gaben 1,0722 AgCl = 0,2652 Cl

Cl in $C_8H_{10}NO . Cl$ berechnet 20,65%, gefunden 20,69%.

Zur Reinigung des durch Erwärmen gewonnenen braungefärbten Reaktionsproduktes empfahl sich besonders die Fällung der zuvor durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Monochloraceton befreiten wässerigen Lösung mit Quecksilberchlorid. Krystallisiert man dieses Quecksilberdoppelsalz aus siedendem Wasser um, so sammeln sich alle Verunreinigungen auf dem Boden der Porzellanschale als braunes siegellackartiges Harz, die siedend filtrierte Flüssigkeit scheidet schwach gelbliche Krystallnadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren rein weifs sind. — Zur Analyse wurde dieses Quecksilberchloriddoppelsalz nochmals aus heifsem Alkohol umkrystallisiert: es besafs den Schmelzpunkt 119° C. (unkorrig.) und eine Hg-Bestimmung gab folgende Zahlen:

0,7905 Hg-Doppelsalz gaben 0,4161 HgS *) = 0,3587 Hg

Hg im $C_8H_{10}NOCl . HgCl_2$ berechnet 45,19%, gefunden 45,38%.

Zur Darstellung weiterer Verbindungen wurden die Krystalle des gereinigten Hg-Doppelsalzes fein zerrieben in Wasser suspendiert und mit H_2S zerlegt. Nach dem Verjagen des H_2S wurde das Filtrat unter Zusatz von etwas Alkohol eingeengt und dann mit Pikrinsäure, Platinchlorid und Goldchlorid gefällt. — Das aus heifsem Wasser krystallisierte Pikrat bildet schöne Prismen vom Schmelz-

*) Anmerk.: Die Ausfällung des Schwefelquecksilbers wurde in der Weise bewirkt, dafs das sehr schwer lösliche Alkaloiddoppelsalz zunächst durch überschüssiges Alkalihyposulfit in Lösung übergeführt und durch Ammoniak alkalisiert wurde, wobei nichts unlöslich ausfällt. Die erste Blase H_2S, welche in derartige Lösungen eintritt, scheidet sofort schwarzes HgS aus, nicht die bekannten weifsen, dann gelb und braun werdenden Niederschläge. Der sonst dem HgS sich anhaftende Schwefel wird von dem Einfach-Schwefelammonium sofort aufgenommen. Die nachträgliche Behandlung des HgS mit Na_2SO_3 oder CS_2 ist dadurch ganz überflüssig geworden

punkte 141° C. unkorrig. Das zum Vergleich dargestellte Pyridinpikrat schmolz bei 163° C.

Von dem Pikrat machte ich auch C.- und H.-Bestimmungen durch Verbrennen mit CuO und vorgelegter blanker Cu-Drahtnetzrolle:

I. 0,5990 Substanz gaben 1,0149 CO_2 = 0,2768 C
0,1767 H_2O = 0,0196 H

Die Formel $C_8 H_{10} NO . C_6 H_2 N_3 O_7$ verlangt 46,15% C, gef. 46,21%
„ 3,29% H, „ 3,27%

II. 0,5459 Substanz gaben 0,9222 CO_2 = 0,2515 C
0,1602 H_2O = 0,0178 H
verlangt 46,15% C, gef. 46,07%
„ 3,29% H, „ 3,26%

Pyridinpikrat $C_5 H_5 N . C_6 H_3 N_3 O_7$ verlangt 42,85% C und 2,59% H.
0,4960 Substanz gaben 0,7898 CO_2 = 0,2154 C gef. 43,42 % C.
0,1142 H_2O = 0,0127 H „ 2,56 % H.

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dafs die Ketongruppe mit dem Pyridinmolekül in feste Verbindung getreten ist. Ihre Anwesenheit läfst sich ferner leicht durch die Farbenreaktion mit Nitroprussidnatrium darthun; man setzt zu der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes etwas Nitroprussidlösung (verdünnt, frisch bereitet); auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge wird die Lösung dunkelrot; Nitroprussidnatrium allein wird mit Lauge gelb. Aufserdem reagierte die Lösung des salzsauren Salzes im Wasserbad, mit essigsaurem Natrium und salzsaurem Phenylhydrazin erhitzt, bereits nach 1/4 Stunde unter Abscheidung eines Hydrazons in Form gelber, öliger Tropfen.

Das Platinchloriddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, aus heifsem krystallisiert es in kleinen Prismen; es schmilzt bei 206—207° C. (unkorrig.) unter Gasentwickelung mit Zersetzung während Pyridinchloroplatinat erst bei 240—242° schmilzt.

Eine Glühbestimmung ergab aus 0,4431 Pt.-Doppelsalz 0,1270 Pt. gleich 28,66 Proz. Die Formel $(C_8 H_{10} NO Cl)_2 . Pt Cl_4$ verlangt 28,60 Proz.

Das Goldchloriddoppelsalz ist ebenfalls in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aus heifsem, mit Salzsäure versetztem Wasser kann es in dünnen, oft 1 cm langen Nadeln erhalten werden; Schmelzpunkt 136—138° C. (unkorrig.)

Eine Glühbestimmung ergab aus 0,4503 Au-Doppelsalz 0,1852 Au gleich 41,13 Proz. Au. Die Formel $C_8 H_{10} NOCl . Au Cl_3$ verlangt 41,37 Proz. Au.

Nach diesen günstigen, mit dem Pyridin erhaltenen Ergebnissen versuchte ich die gleiche Reaktion mit Chinolin. Reaktion erfolgte erst durch Erwärmen auf dem Wasserbade, es bildete sich aber nur ein dunkelbrauner, dicker Syrup; nach dem Auskochen mit Wasser wurde die braune Lösung mit Quecksilberchlorid ausgefällt, das durch Umkrystallisieren gereinigte $HgCl_2$-Doppolsalz mit H_2S zerlegt, eingeengt, mit $PtCl_4$ gefällt; das umkrystallisierte Pt-Salz enthält 28,98 Proz. Pt; das synthetische Produkt hätte 25,18 Proz. verlangt, während Chinolinplatinchlorid 29,48 Proz. verlangt. Als Schmelzpunkt des letzteren wird angegeben 218° C.; das aus dem Reaktionsgemisch isolierte schmolz bei 212° C.; es scheint also sich nur um unverändertes, nicht mehr ganz reines Chinolin gehandelt zu haben, während die Hauptmasse in ein nicht näher faſsbares Produkt übergegangen war.

Es scheint also das Monochloraceton nur mit dem Pyridin glatt reagieren zu können.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg

Von Ernst Schmidt.

54. Ueber Isobernsteinsäure und Isoäpfelsäure

von Dr. Max Pusch aus Dessau.

(Eingegangen den 15. Februar 1894.)

I. Isobernsteinsäure.

Auf die Existenz einer mit der Bernsteinsäure oder Äthylendikarbonsäure isomeren Säure, einer Äthylidendikarbonsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO.OH \\ | \\ CH_2-CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH<^{CO.OH}_{CO.OH} \end{array}$$

Aethylendicarbonsänre Aethylidendicarbonsäure

machte zuerst Wichelhaus[1]) aufmerksam, indem er nachwies, daſs eine von H. Müller[2]) aus dem Ulrich'schen [α-] Chlorpropionsäureäther dargestellte und als gewöhnliche Bernsteinsäure angesprochene Säure mit letzterer nicht identisch sein könne, da sie

---

1) Z. f. Chem. 1867, 247.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 131, 350.

die für diese Säure charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht besitzt.

Wenige Jahre später veröffentlichte Byk[3]) seine ausführlichen Untersuchungen über die „Isobernsteinsäure", welche neue charakteristische Verschiedenheiten zwischen ihr und der gewöhnlichen Bernsteinsäure ergaben, sodafs hierdurch die Ansicht von Wichelhaus durchaus bestätigt wurde.

Aufser Byk haben sich mit der Darstellung der Isobernsteinsäure noch beschäftigt: von Richter[4]), welcher auch einige Salze derselben darstellte, und Schmöger[5]), welcher, behufs Gewinnung von Oxyisobernsteinsäure, jedoch nur die Byk'sche Darstellungsmethode etwas modifizierte.

Da die Angaben von Richters über Isobernsteinsäure und deren Salze in manchen Punkten nicht mit denen von Byk übereinstimmen, so beschäftigte ich mich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Schmidt eingehender mit der genannten Säure, umsomehr, als die spärlichen Mitteilungen, welche bisher in der Litteratur von Schmöger und von Böttinger über die Oxyisobernsteinsäure vorliegen, kaum mit einander in Einklang zu bringen sind.

Von einer Anwendung der Malonsäureäthersynthese zur Darstellung der Isobernsteinsäure sah ich von vornherein ab, einerseits wegen der gröfseren Umständlichkeit dieser Darstellungsmethode, andererseits weil die fast gleich hoch liegenden Siedepunkte des Malonsäure- und des Isobernsteinsäureäthers eine genaue Trennung derselben schwierig gestalten.

Statt des α-Chlorpropionsäureäthers, welchen die genannten Autoren stets zur Darstellung der Isobernsteinsäure anwendeten, benutzte ich den leichter zugänglichen, in chemischer Reinheit im Handel befindlichen α-Brompropionsäureäther, und zwar suchte ich zunächst aus den bekannten Darstellungsmethoden diejenige herauszufinden, welche die besten Ausbeuten lieferte. Es schien dies um so wünschenswerter zu sein, als als die von den genannten Autoren erzielten Ausbeuten sehr viel zu wünschen übrig lassen.

---

[3]) J. f. pr. Chem. [2] 1, 19.
[4]) Z. f. Chem. 1868, 452.
[5]) J. f. pr. Chem. [2] 14, 78.

Zunächst prüfte ich die Darstellungsmethode der Isobernsteinsäure nach Byk[6]). Zu diesem Zwecke erhitzte ich

40,0 α-Brompropionsäureäther,
65,0 fein gepulvertes, 96—98 prozentiges Cyankalium und
125,0 Wasser

in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler eine Stunde lang auf freiem Feuer zum schwachen Sieden, unter häufigem Umschütteln des Kolbeninhaltes, neutralisierte diesen darauf mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure, dampfte ihn zur Trockne ein und schüttelte den Rückstand zur Isolierung des gebildeten α-Cyanpropionsäureäthers mit Aether aus.

Nach dem Abdestillieren bezw. Abdampfen des Aethers kochte ich den Rückstand geraume Zeit mit Kalilauge, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrzunehmen war, neutralisierte alsdann das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure und dampfte dasselbe zur Trockne ein. Aus dem mit konzentrierter Schwefelsäure stark angesäuerten Rückstande erhielt ich nach dem Ausschütteln mit Aether und Abdestillieren bezw. Abdampfen desselben 23,0 stark verunreinigte, braun gefärbte Isobernsteinsäure, entsprechend ca. 14,0 reiner Säure, während der Theorie nach 26,0 reines Produkt zu erwarten waren.

Das Schmöger'sche Verfahren[1]) der Darstellung von Isobernsteinsäure, bei welchem nur andere Mengenverhältnisse, nämlich auf

50,0 Halogenpropionsäureäther
40,0 Cyankalium
20,0 Aetzkali und
100,0—150,0 Wasser

zur Verwendung kommen, ergab etwa dieselben Resultate.

Die Richter'sche[2]) Darstellungsweise der Isobernsteinsäure hat vor den beiden anderen den Vorzug, dafs der Kolbeninhalt nach dem Kochen des Halogenpropionsäureäthers mit Cyankalium direkt verseift wird und hierdurch Verluste, wie sie nach Byk und Schmöger infolge des Ausschüttelns der zunächst gebildeten α-Cyanpropionsäure unvermeidlich sind, nicht eintreten.

Da von Richter nicht angiebt, ob er das zur Umsetzung des Chlorpropionsäureäthers erforderliche Cyankalium in Lösung anwendete, so machte ich zunächst den Versuch, 10,0 α-Brompropionsäureäther direkt mit 10,0 trockenem, feingepulvertem Cyankalium auf freier Flamme zu erhitzen, mufste jedoch hierbei bemerken, dafs das Reaktionsprodukt zum gröfsten Teile verkohlte, eine Einwirkung in dem gewünschten Sinne somit hierbei nicht stattfand. Auch bei einstündigem Erhitzen des obigen Gemisches auf dem Wasserbade trat die Umsetzung des Brompropionsäureäthers nicht ein. Dagegen erhielt

---

[6]) J. f. pr. Chem. [2], 1, 20.
[1]) J. f. pr. Chem. [2], 14, 78.
[2]) Z. f. Chem. 1868, 452.

ich nach Zusatz von auch nur wenig Wasser, sowohl beim Erhitzen auf freiem Feuer, wie auch auf dem Wasserbade gute Ausbeuten an Isobernsteinsäure, und zwar um so bessere, je geringer der Wasserzusatz war.

Ein Versuch, statt der Kalilauge beim Verseifen des Cyanpropionsäureäthers mäfsig verdünnte Schwefelsäure anzuwenden, zeigte, dafs in diesem Falle kein fester Körper entstand. Auch bei dem Neutralisieren des verseiften Reaktionsproduktes und späteren Ansäuern erwies sich die Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure weniger geeignet, als die von rauchender Salzsäure.

Bei allen Proben, welche nur eine Stunde lang auf freiem Feuer oder auf dem Wasserbade erhitzt wurden, zeigte sich beim Ausgiefsen des Kolbeninhaltes stets noch ein starker Geruch nach α-Brompropionsäureäther, ein Umstand, welcher mir zu beweisen schien, dafs die Reaktion unter diesen Bedingungen noch nicht vollendet, mithin ein längeres Erhitzen des Brompropionsäureäthers mit Cyankalium zur Bildung der Cyanpropionsäure notwendig war.

Um die Einwirkung des Brompropionsäureäthers auf das Cyankalium noch mehr zu erleichtern, setzte ich dem Gemische 50 Volumprozentigen Alkohol zu und gelangte so zu guten Resultaten.

Nach diesen Vorversuchen verfuhr ich bei der Darstellung gröfserer Mengen von Isobernsteinsäure folgendermafsen:

Je 50,0 α-Brompropionsäureäther,
50,0 96—98 prozentiges, fein gepulvertes Cyankalium und
50 ccm 50 Volum-prozentiger Alkohol

wurden in einer Retorte mit aufsteigendem Kühler fünfzehn Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das hierbei resultierende Reaktionsprodukt hierauf mit Kalilauge (3 Mol. KOH auf 1 Mol. des angewendeten Aethers) bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht, die Flüssigkeit sodann mit Salzsäure neutralisiert und die Masse bis zur staubigen Trockne eingedampft. Der trockene Rückstand wurde in einer geräumigen Flasche mit rauchender Salzäure stark angesäuert und diese Mischung mit Aether so lange ausgeschüttelt, bis von demselben nichts mehr aufgenommen wurde. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Aethers und Abdampfen des Restes desselben bleibt eine braune, krystallinische Masse zurück, welche durch Pressen zwischen Thontellern heller wird.

Zur Reinigung löste ich die rohe Säure in Wasser, versetzte die Lösung derselben mit etwas essigsaurem Blei und fällte letzteres, ohne den entstandenen Niederschlag zuvor abzufiltrieren, durch Schwefelwasserstoff wieder aus.

Nach dem Eindampfen erstarrte das Filtrat unter dem Exsikkator zu einer nur noch schwach gefärbten, krystallinischen Masse, welche, zwischen Thontellern geprefst, völlig weifs wurde.

Läfst man die eingedampfte, wässerige Lösung an der Luft stehen, so krystallisiert die Isobernsteinsäure in dünnen Nadeln aus. Besonders gut krystallisiert erhielt ich die Isobernsteinsäure aus der Lösung in Benzol und Aether.

Die Ausbente an reiner Säure betrug bei dieser Darstellungsweise etwa 25 g, während theoretisch bei Anwendung von 50 g α-Brompropionsäureäther etwa 32 g zu erwarten sind.

Sonderbarerweise soll nach Krestownikoff[3]) bei dem Erhitzen von Halogenpropionsäureäther mit alkoholischem Cyankalium nicht Isobernsteinsäure, sondern ein Polymeres der Akrylsäure, „Parakrylsäure", entstehen. Dafs ich bei der Anwendung von 50-prozentigem Alkohol Isobernsteinsäure erhielt, ist bereits oben gesagt worden. Um nun auch die Einwirkung von absolutem Alkohol zu prüfen, behandelte ich

10,0 α-Brompropionsäureäther,
10,0 feingepulvertes Cyankalium und
20 ccm absoluten Alkohol

genau in der obenbeschriebenen Weise und erhielt so eine Säure, welche sich nicht nur durch die Elementaranalyse, sondern auch durch ihren Schmelzpunkt und durch ihre Krystallform als reine Isobernsteinsäure kennzeichnete.

0,2833 g Substanz gaben 0,4218 g CO_2 und 0,1297 g H_2O

Gefunden	Berechnet	
	für $C_2H_4(CO.OH)_2$	für $C_2H_3.COOH$
40,60 Proz. C	40,68 Proz. C	50,00 Proz. C
5,08 Proz. H	5,08 Proz. H	5,55 Proz. H

Eigenschaften der Isobernsteinsäure.

Die Reinheit der angewendeten, nach vorstehenden Angaben erhaltenen Isobernsteinsäure ergiebt sich aus folgenden Elementaranalysen:

I. 0,0991 g Substanz gaben: 0,1467 g CO_2 und 0,0493 g H_2O.
II. 0,0927 g „ „ 0,1376 g CO_2 „ 0,0432 g H_2O.
III. 0,1259 g „ „ 0,1882 g CO_2 „ 0,0595 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden		
$C_2H_4(CO.OH)_2$	I.	II.	III.
C = 40,68 Proz.	40,37 Proz.	40,45 Proz.	40,74 Proz.
H = 5,08 Proz.	5,55 Proz.	5,17 Proz.	5,24 Proz.

Die aus der Lösung in Benzol und Aether sich ausscheidende Isobernsteinsäure krystallisiert in dünnen, durchsichtigen, meist zu

[3]) Ber. d. chem. Ges. 1877, 409.

Gruppen vereinigten Täfelchen, welche geruchlos sind und einen stark sauren Geschmack besitzen. Ihren Schmelzpunkt fand ich bei 134° C., während Wichelhaus denselben auf 129,5° C. angiebt. Byk äufsert zu dieser Angabe von Wichelhaus seinen Zweifel, dafs diese Temperatur dem wirklichen Schmelzpunkte der Isobernsteinsäure entspricht, da dieselbe nach seinen Beobachtungen schon wenig über 100° sich in Propionsäure und Kohlensäure zu zersetzen anfängt. Ich konnte bei der angegebenen Temperatur von einer solchen Zersetzung noch nichts bemerken, fand aber die anderen Angaben Byk's bestätigt, dafs nämlich die Isobernsteinsäure zwischen zwei Uhrgläsern schon unter 100° in schönen, mikroskopischen Tafeln sublimiert und bei raschem Erhitzen auf dem Platinbleche zum Husten reizende Dämpfe ausstöfst, wie dies auch die gewöhnliche Bernsteinsäure thut.

Bezüglich der Löslichkeit in Wasser führt Byk nur die Angabe von Wichelhaus in seiner Arbeit an, nach welcher die Säure fünf Teile Wasser zur Lösung braucht. Nach Richter dagegen lösen 1,5 Teile Wasser einen Teil Isobernsteinsäure. Meine Beobachtungen ergaben ein den Richter'schen Angaben ziemlich gleiches Resultat. Ich liefs zur Bestimmung der Löslichkeit etwa 15 g Isobernsteinsäure mit 10 ccm Wasser bei 17° C. etwa 48 Stunden stehen, indem ich häufig umrührte. Danach pipettierte ich 5 ccm ab — dieselben wogen 5,5388 g — und titrierte mit N. KOH; von derselben wurden zur Sättigung verbraucht (Indikator Rosolsäure) 44,5 ccm entsprechend 2,6255 g Säure. In den angewendeten 5 ccm der Lösung (= 5,5388) waren also:

2,6255 Säure
2,9133 Wasser
5,5388

Das Lösungsverhältnis von Isobernsteinsäure in Wasser ist daher:

[2,6255 : 2,9133 =] 1,0 : 1,1.

Die wässerige Lösung der Isobernsteinsäure besitzt einen stark sauren Geschmack und stark saure Reaktion, selbst bei grofser Verdünnung.

Auch in Alkohol und Aether ist die Isobernsteinsäure leicht löslich, ebenso in Eisessig. Dagegen löst Benzol selbst beim Kochen nur Spuren davon. Setzt man zu einer Lösung von Isobernstein-

säure in Aether etwas Benzol, so scheidet sich infolge dieses Zusatzes die Säure nicht so schnell ab, wie aus dem reinen Aether; diese Mischung ist daher zum Umkrystallisieren der Isobernsteinsäure gut verwendbar.

Die Lösung der neutralen und sauren Alkalisalze wird, selbst bei Verdünnung 1 : 50, durch Chlorcalcium und Chlorbaryum, nicht dagegen durch Eisenchlorid gefällt, und zwar tritt bei obiger Verdünnung der Niederschlag von isobernsteinsaurem Calcium bezw. Baryum in der Kälte erst nach längerem Stehen, beim Erhitzen dagegen alsbald auf.

Entgegen diesen Beobachtungen hat Richter gefunden, dafs die neutralen Alkalisalzlösungen von Chlorcalcium und Chlorbaryum nicht gefällt werden.

Essigsaures Blei giebt selbst in sehr verdünnten Lösungen der freien Säure einen käsigen, beim Erhitzen krystallinisch werdenden Niederschlag. Silbernitratlösung giebt in konzentrierten wässrigen Isobernsteinsäurelösungen eine Trübung; ein Niederschlag entsteht erst nach der Neutralisation mit Ammoniak.

Salze der Isobernsteinsäure.

Neutrales isobernsteinsaures Kalium:

$$C_2H_4(CO.OK)_2 + H_2O.$$

Dieses Salz wurde nach den über dasselbe vorliegenden Angaben von Byk dargestellt durch Sättigung der erwärmten Lösung der Isobernsteinsäure mit doppelt kohlensaurem Kalium. Die auf diese Weise erzielte, auf ein kleines Volum eingedampfte Lösung erstarrte unter dem Exsikkator allmählich zu einer aus dünnen Nadeln bestehenden Masse. Beim Liegen an der Luft zerfliefst dieselbe schnell, beim längeren Aufbewahren über Schwefelsäure verwittert sie.

I. 0,3430 g des zwischen Fliefspapier geprefsten, lufttrockenen Salzes verloren:

bei 1 stündigem Trocknen bei 100°: 0,0079 g = 2,30 Proz. H_2O, (bei weiterem 4 stündigem Trocknen bei 100° fand keine Gewichtsabnahme mehr statt),

bei 3 stündigem Trocknen bei 110—120°: 0,0115 g H_2O = 3,35 Proz. H_2O,

bei 6 stündigem Erhitzen aut 130—140°: 0,02913 g H_2O = 8,49 Proz. H_2O.

Dieselben gaben nach starkem Glühen im Platintiegel 0,2230 g K_2CO_3 = 0,1260 g K = 36,73 Proz. K.

Das so erhaltene Kaliumkarbonat verbrauchte in wässriger Lösung zur Sättigung 32,3 ccm $^1/_{10}$ N.HCl, entsprechend 0,12597 g K = 36,72 Proz. K.

II. 0,2633 g lufttrockenes Salz gaben nach dem Glühen 0,1711 g K_2CO_3 = 0,0967 g K = 36,72 Proz. K. Diese 0,1711 g K_2CO_3 brauchten zur Sättigung 24,5 ccm $^1/_{10}$ N. HCl, welche einem Gehalte von 0,09555 g K oder 36,29 Proz. K. entsprechen.

Diese von mir gefundenen Werte stimmen auf die oben angegebene, von Byk bereits aufgestellte Formel, für welche berechnet sind:

8,49 Proz. H_2O und 36,79 Proz. K.

Nur gelang es Byk schon bei 100°, dem Salze seinen gesamten Wassergehalt zu entziehen, während ich es erst, wie die oben angeführten Daten lehren, nach längerem Trocknen bei 140° wasserfrei erhielt.

Saures isobernsteinsaures Kalium:

$C_2H_4(CO.OH)(CO.OK)$.

Der von Byk angegebenen Darstellungsweise entsprechend, wurden zur Darstellung dieses Salzes 5,0 reine Isobernsteinsäure zu 100 ccm in Wasser gelöfst, 50 ccm davon mit doppelt kohlensaurem Kalium gesättigt, dann die anderen 50 ccm zu dieser neutralisierten Lösung zugesetzt, die Mischung hierauf eingedampft und die genügend konzentrierte Lösung schliefslich im Exsikkator der Krystallisation überlassen. Das saure isobernsteinsaure Kalium krystallisiert in gut ausgebildeten, schwerspatähnlichen Krystallen, ist luftbeständig und verliert bei 100° C. kein Wasser.

0,3965 g lufttrocknes Salz gaben nach dem Glühen 0,176 g K_2CO_3 = 0,0994 g K = 25,06 Proz. K. — Die so erhaltenen 0,176 g K_2CO_3 brauchten zur Sättigung 25,4 ccm $^1/_{10}$ N. HCl, entsprechend 0,09906 g K = 24,98 Proz. K.

Berechnet sind für die schon von Byk angegebene Formel: 25,00 Proz. K.

Neutrales isobernsteinsaures Natrium:

$C_2H_4(CO.ONa)_2 + 2H_2O$.

Das neutrale Natriumsalz ist bereits, ebenso wie die Kaliumsalze der Isobernsteinsäure, von Byk dargestellt, und von demselben ist durch die Analyse festgestellt worden, dafs dem Salze die obige Zu-

sammensetzung zukommt. Ich fand durch meine Untersuchungen in der Hauptsache die Beobachtungen Byk's bestätigt, nur gelang es mir auch bei diesem Salze nicht, es bei 100^0 bereits wasserfrei zu erhalten, wie die nachfolgenden Bestimmungen zeigen.

Nach Byk's Vorgange, wie das neutrale Kaliumsalz, dargestellt, erstarrte die Lösung des neutralen isobernsteinsauren Natriums unter dem Exsikkator allmählich zu farblosen dünnen Nädelchen, welche an der Luft Wasser anzogen.

I. 0,1736 g des zwischen Fliefspapier geprefsten, lufttrocknen Salzes verloren bei 22stündigem Trocknen bei 100^0 nur 0,0251 g Wasser (= 14,45 Proz.), und erst bei 140^0 wurde das Salz wasserfrei, indem nach 8stündigem Trocknen bei dieser Temperatur der Wasserverlust 0,0316 g = 18,20 Proz. H_2O betrug.

Diese 0,1736 g Salz gaben 0,124 g Na_2SO_4 = 0,04017 g Na = 23,14 Proz. Na.

II. 0,3068 g lufttrocknes Salz verloren bei 140^0 0,056 g = 18,25 Proz. H_2O und gaben nach dem Glühen 0,1637 g Na_2CO_3 = 0,0710 g Na = 23,14 Proz. Na. Zur Sättigung des gebildeten Natriumkarbonats wurden verbraucht 30,8 ccm $^1/_{10}$ N . HCl, entsprechend: 0,07084 g Na = 23,09 Proz. Na.

III. 0,2111 g lufttrockenes Salz gaben nach dem Glühen 0,1151 g Na_2CO_3 = 0,0499 g Na = 23,63 Proz. Na. Das gebildete Natrium karbonat brauchte zur Sättigung 21,3 ccm $^1/_{10}$ N . HCl = 0,04899 g Na = 23,20 Proz. Na. Für $C_2H_4(CO . ONa)_2 + 2H_2O$ sind berechnet: 23,23 Proz. Na und 18,18 Proz. H_2O.

Saures isobernsteinsaures Natrium.

Dieses Salz, welches entsprechend dem sauren Kaliumsalze dargestellt wurde, bildete nach längerem Aufbewahren im Exsikkator, wie schon Byk angiebt, der auch die obige Darstellungsweise angewendet hat, einen dickflüssigen Syrup. Wegen dieser wenig charakteristischen Eigenschaften wurde dieses Salz nicht weiter untersucht.

Ebenso wenig untersuchte ich das neutrale isobernsteinsaure Ammonium, welches nach den Mitteilungen Byk's nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure nur als Krystallmasse erhalten wird, welche an der Luft sofort wieder zerfliefst.

Saures isobernsteinsaures Ammonium:

$$C_2H_4(CO . OH)(CO . ONH_4) + H_2O$$

Ueber dieses Salz liegen bisher in der Litteratur noch keine Angaben vor. Ich verfuhr analog der Darstellungsweise des ent-

sprechenden Kaliumsalzes. Das saure isobernsteinsaure Ammonium krystallisiert in durchsichtigen, gut ausgebildeten Krystallen, welche denen des Kaliumsalzes ähnlich sehen und sich an der Luft sehr schnell trüben, vermutlich infolge eines Verlustes an Ammoniak. Wenigstens gaben die Analysen zweier Darstellungen des Salzes in übereinstimmender Weise einen Ammoniakgehalt, welcher gegen den für obige Formel berechneten etwas zurückbleibt.

I. 0,3188 g zwischen Fließpapier gepreßtes, lufttrockenes Salz der ersten Darstellung gaben 0,4515 g $(NH_4)_2 PtCl_6$, entsprechend 0,03467 g NH_3 = 10,87 Proz. NH_3.

II. 0,2864 g ebenso behandeltes Salz einer anderen Darstellung gaben 0,4078 g $(NH_4)_2 PtCl_6$ = 0,0312 g NH_3 = 10,89 Proz. NH_3.

III. 0,3582 g in gleicher Weise behandeltes Salz von derselben Darstellung gaben 0,5081 g $(NH_4)_2 PtCl_6$ = 0,0389 g NH_3 = 10,86 Proz. NH_3

Die Formel $C_2H_4(CO.OH)(CO.ONH_4) + H_2O$ verlangt 11,11 Proz. NH_3.

Isobernsteinsaures Calcium: $C_2H_4(CO.O)_2Ca + H_2O$

Ueber dieses Salz liegen in der Litteratur zwei Mitteilungen vor, welche indessen nicht mit einander übereinstimmen, die eine von Richter, die andere von Byk. Ersterer stellte das isobernsteinsaure Calcium dar durch Sättigen einer Lösung von Isobernsteinsäure mit Aetzkalk und nahm nach seinen Analysen die obige Formel mit 1 Mol. H_2O an, während der letztere zur Darstellung dieses Salzes die Lösung eines Alkalisalzes der Isobernsteinsäure mit Chlorcalcium versetzte und den Wassergehalt des so erhaltenen Salzes nur zu $^1/_2$ Mol. H_2O fand.

Ich stellte das isobernsteinsaure Calcium nach beiden Methoden dar. Nach dem Verfahren von Richter wurde eine Lösung von Isobernsteinsäure mit Aetzkalk gesättigt, der überschüssige Kalk durch Kohlensäure aus dem Filtrate abgeschieden und die abermals filtrierte Lösung eingedampft.

Unter dem Exsikkator schieden sich aus der so gewonnenen Lösung bald kleine Krystallnadeln aus, welche nach dem Trocknen zwischen Fließpapier analysiert wurden.

0,2118 g des lufttrockenen Salzes gaben nach dem Glühen 0,0682 g CaO = 32,20 Proz. CaO. Die obige Formel verlangt 32,18 Proz. CaO.

Dieses Resultat stimmt also mit dem von Richter gefundenen überein.

Sodann brachte ich, nach den Anweisungen von Byk für die Bereitung des Kalksalzes der Isobernsteinsäure, eine ziemlich konzentrierte Lösung von neutralem isobernsteinsauren Kalium mit Chlorcalciumlösung zusammen und erhielt bei ruhigem Stehenlassen der Mischung in der Kälte nach einiger Zeit, ebenso wie Byk, einen deutlich krystallinischen Niederschlag.

I. 0,3050 g lufttrockenes, zwischen Fliefspapier geprefstes Salz, welches auf diese Weise dargestellt war, vorlor: bei 20stündigem Stehen über Schwefelsäure: 0,0035 g = 1,14 Proz. H_2O, bei mehrstündigem Trocknen bei 100°: 0,0041 g = 1,34 Proz. H_2O, bei mehrstündigem Trocknen bei 140—160°: 0,0290 g = 9,50 Proz. H_2O, bei mehrstündigem Trocknen bei 200°: 0,0315 g = 10,32 Proz. H_2O und gaben nach starkem Glühen 0,0980 g CaO = 32,13 Proz. CaO.

II. 0,3142 g des lufttrockenen Salzes gaben nach dem Glühen 0,1009 g CaO = 32,11 Proz. CaO.

Diese Resultate entsprechen der von Richter aufgestellten Formel: $C_2H_4(COO)_2Ca + H_2O$, welche 10,34 Proz. H_2O und 32,18 Proz. CaO verlangt, während für die Byk'sche Formel: $C_2H_4(COO)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$ berechnet sind: 33,93 Proz. CaO und 5,45 Proz. H_2O.

Die nach beiden Darstellungsweisen bereiteten Calciumsalze sind also identisch. Sie sind in Wasser schwer löslich und vertragen, wie schon Byk im Gegensatz zu Richter beobachtete, ein Erhitzen bis 200°, ohne hierdurch eine tiefer greifende Zersetzung zu erleiden. Dies beweist der Umstand, dafs das Salz bei 200° nur sein Wasser verliert und dann in seinem Gewichte konstant bleibt.

Isobernsteinsaures Baryum: $C_2H_4(COO)_2Ba + 3H_2O$

wurde nach Richter's Vorgange durch Kochen einer wässerigen Lösung von Isobernsteinsäure mit kohlensaurem Baryum dargestellt und schied sich beim Erkalten des heifsen Filtrates als körnig-krystallinisches, weifses Pulver ab. Das lufttrockene Salz verliert schon im Exsikkator einen Teil seines Krystallwassers, die ganze Menge desselben geht jedoch nur langsam und erst bei einer Temperatur von 140—150° heraus, wie aus der nachstehenden Wasserbestimmung ersichtlich ist.

I. 0,2204 g lufttrockenes Salz verloren:
bei mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure 0,0308 g = 13,97 Proz. Wasser,

bei mehrtägigem Trocknen bei 100°: 0,0358 g = 16,28 Proz. Wasser,
bei mehrtägigem Trocknen bei 140—150°: 0,0387 g = 17,64 Proz. Wasser, und gaben 0,1668 g $BaSO_4$ = 0,1095 g BaO = 49,68 Proz. BaO.

II. 0,3057 g lufttrockenes Salz gaben 0,23185 g $BaSO_4$ = 0,1522 g BaO = 49,79 Proz. BaO.

Der obigen Formel entsprechen 17,59 Proz. H_2O und 49,83 Proz. BaO

Richter giebt die Formel für das exsikkatortrockne Salz auf $C_2H_4(COO)_2Ba + 2H_2O$ an; obige Wasserbestimmung zeigt jedoch, dafs im Exsikkator schon mehr als 1 Mol. H_2O austritt, wenn man das Salz lange genug darin stehen läfst.

Isobernsteinsaures Zink: $C_2H_4(COO)_2Zn + H_2O$

wurde, entsprechend den Angaben von Richter, erhalten durch Kochen einer Lösung von Isobernsteinsäure mit kohlensaurem Zink und sofortiges Filtrieren der heifsen Lösung. Beim langsamen Verdunsten der letzteren scheidet sich das Salz in kleinen Krystallen ab. Auch dieses Salz verliert nur schwer sein Krystallwasser.

0,1043 g lufttrockenes Salz verlor:
bei mehrtägigem Trocknen bei 100°: 0,0026 g = 2,49 Proz. H_2O, bei mehrtägigem Trocknen bei 110—120°: 0,0036 g = 3,45 Proz. H_2O,
bei mehrtägigem Trocknen bei 140—150°: 0,0095 g = 9,10 Proz. H_2O, und gaben nach dem Glühen 0,0422 g ZnO = 40,46 Proz. ZnO.

Da ich bemerkte, dafs bei Zusatz von nur wenig mehr als der berechneten Menge Zinkcarbonat zu der Isobernsteinsäurelösung ein ziemlich beträchtlicher Rückstand verblieb, während aus der Lösung beim Verdunsten nur eine geringe Menge auskrystallisierte, so untersuchte ich den Rückstand und fand, wie die nachfolgende Analyse beweist, dafs derselbe aus fast reinem isobernsteinsaurem Zink bestand. Dieses Salz ist also selbst in heifsem Wasser nur schwer löslich.

0,2388 dieses lufttrockenen Rückstandes gaben nach dem Glühen mit etwas konzentrierter Salpetersäure: 0,0972 g ZnO = 40,70 Proz. ZnO.

Berechnet sind für obige Formel: 9,04 Proz. H_2O und 40,70 Proz. ZnO.

Richter fand in dem exsikkatortrockenen Salze 3 Mol. H_2O und beobachtete, dafs sich dasselbe schon bei 115° bräunte, während ich das letztere selbst bei 150° noch nicht wahrnahm.

Isobernsteinsaures Blei: $[C_2H_4(COO)_2Pb]_2 + H_2O$.

Ich fand bei diesem Salze alle Angaben von Byk bestätigt. Bringt man essigsaures Blei zu einer Lösung von Isobernsteinsäure, so verursacht dasselbe in der Kälte einen weifsen, flockigen, in der Wärme einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von isobernsteinsaurem Blei. Dieses ist in Wasser schwer, in überschüssiger Isobernsteinsäure und überschüssigem Bleiacetat dagegen leicht löslich.

I. 0,2882 g lufttrockenes Salz verloren bei längerem Stehen über Schwefelsäure nichts von ihrem Gewichte. Der Wasserverlust betrug nach 3stündigem Trocknen bei 100°

0,001 g = 0,34 Proz. H_2O,

nach 5stündigem Trocknen bei 140°

0,0081 g = 2,80 Proz. H_2O.

Die Ueberführung in Bleisulfat ergab: 0,2625 g $PbSO_4$ = 0,1791 g Pb = 62,15 Proz. Pb (Pb = 206,5).

II. 0,3052 g lufttrockenes Salz gaben: 0,2794 g $PbSO_4$ = 0,1907 g Pb = 62,48 Proz. Pb.

Der Formel $[C_2H_4(COO)_2Pb] + H_2O$ entsprechen: 2,71 Proz. H_2O und 62,29 Proz. Pb.

Neutrales isobernsteinsaures Silber: $C_2H_4(COOAg)_2$.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Isobernsteinsäure direkt mit Silbernitratlösung, so entsteht nur eine Trübung, nicht, wie Byk angiebt, bereits eine Fällung. Dieselbe erhält man erst, wenn man der Lösung Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion zugesetzt hat (s. o. S. 192). Das auf diese Weise als weifses, krystallinisches Pulver entstandene Silbersalz löst sich schwer in Wasser, leicht dagegen in Salpetersäure und Ammoniak; es ist sehr lichtempfindlich.

0,2272 g lufttrocknes Salz blieben bei mehrstündigem Trocknen bei 60° konstant im Gewichte und gaben nach dem Glühen 0,1474 g Ag = 64,87 Proz. Ag, statt der berechneten 65,06 Proz. Ag.

Isobernsteinsaures Kupfer: $C_2H_4(COO)_2Cu + 4H_2O$.

Dieses bisher noch unbekannte Salz wurde dargestellt, indem eine mit Ammoniak annähernd neutralisierte Lösung von Isobernsteinsäure mit essigsaurem Kupfer versetzt wurde. Die Lösung nimmt hierdurch sofort eine schön blaue Farbe an; aus derselben scheiden sich beim Verdunsten kleine, deutlich ausgebildete, anscheinend monokline Krystalle von blauer Farbe ab, welche erst bei etwa 120° ihr Krystallwasser vollständig abgeben.

I. 0,2871 g lufttrockenes Salz verloren:
bei mehrtägigem Trocknen bei 100°: 0,0532 g = 18,53 Proz. H_2O,
bei mehrstündigem Trocknen bei 110—120°: 0,0822 g = 28,63 Proz. H_2O,
und gaben nach dem Glühen im Wasserstoffstrome 0,0720 g Cu = 25,09 Proz Cu.

II. 0,2496 g lufttrockenes Salz gaben 0,0788 g Cu_2S = 0,0628 g Cu = 25,16 Proz. Cu.

Berechnet sind für obige Formel: 28,66 Proz. H_2O und 25,15 Proz. Cu

Ich versuchte das isobernsteinsaure Kupfer auch darzustellen durch Eintragen von basisch-kohlensaurem Kupfer in wässrige Isobernsteinsäurelösung. Es tritt auch hier in der Lösung eine Blaufärbung auf, ferner waren die aus derselben sich ausscheidenden Krystalle, ebenso wie die vorstehend beschriebenen, blau gefärbt aber nur sehr klein ausgebildet.

Die Analyse dieses Salzes deutet jedoch darauf hin, dafs das auf die angegebene Weise entstandene Salz kein reines neutrales isobernsteinsaures Kupfer, sondern ein basisches Kupfersalz ist.

0,2934 g lufttrockenes Salz gaben 0,12835 g Cu_2S = 0,1024 g Cu = 34,90 Proz. Cu.

Dieses Resultat der Kupferbestimmung würde annähernd auf eine Formel: $C_4H_4O_4Cu + Cu(OH)_2 + 5\,H_2O$ stimmen. Dieselbe erfordert 34,49 Proz. Cu.

II. Isoäpfelsäure.

Von der Isobernsteinsäure lassen sich, abweichend von der gewöhnlichen Bernsteinsäure, theoretisch zwei strukturisomere Oxyisobernsteinsäuren durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxylgruppe ableiten, welche als α- und β-Oxyisobernsteinsäuren, bezw. als α- und β-Isoäpfelsäuren bezeichnet werden.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO\,.\,OH \\ | \\ CH_2 - CO\,.\,OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH(OH) - CO\,.\,OH \\ | \\ CH_2 - CO\,.\,OH \end{array}$$

Gew. Bernsteinsäure — Oxybernsteinsäure oder Aepfelsäure.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} CO\,.\,OH \\ CO\,.\,OH \end{array} \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH(OH) < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2(OH) \\ | \\ CH < \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \end{array}$$

Isobernsteinsäure — Oxyisobernsteinsäuren: α-Isoäpfelsäure. β-Isoäpfelsäure.

Näher bekannt ist von den letzten beiden Säuren bis jetzt nur die α-Isoäpfelsäure, welche man daher auch häufig schlechtweg nur

Isoäpfelsäure nennt, während die β-Isoäpfelsäure von Tanatar[1]) durch Einwirkng von Jodwasserstoff auf eine Aethoxyisobernsteinsäure der Formel $C_6H_{10}O_5$ zwar gewonnen, aber nicht eingehender untersucht wurde.

Bis vor kurzem fanden sich über die Isoäpfelsäure oder die α-Oxyisobernsteinsäure in der Litteratur nur zwei Mitteilungen, welche jedoch so wenig miteinander in Einklang gebracht werden können, dafs es wünschenswert erscheinen mufste, beide auf ihre Richtigkeit zu prüfen, bezw. festzustellen, worin der Grund ihrer Verschiedenheit zu suchen sei.

Die ersten Angaben über Isoäpfelsäure rühren von Schmöger[1]) her. Dieser Forscher ist bei der Darstellung seiner Säure von der Isobernsteinsäure ausgegangen, hat dieselbe in Monobromisobernsteinsäure übergeführt und in letzterer durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd das Bromatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} + 2\,Br = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CBr \end{matrix} < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} + HBr$$

$$2 \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CBr \end{matrix} < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + Ag_2O + H_2O = 2 \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C\,(OH) \end{matrix} < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} + 2\,AgBr$$

Böttinger,[2]) der Autor der zweiten Mitteilung über Oxyisobernsteinsäure, welche er, als zweites Glied der Tartronsäurereihe, auch als „Methyltartronsäure" bezeichnet, hat zur Darstellung seiner Säure die Brenztraubensäure als Ausgangsmaterial angewendet. Er behandelte diese Säure successive mit Cyankalium, rauchender Salzsäure, kochendem Barytwasser und Schwefelsäure und gelangte so seiner Meinung nach ebenfalls zu einer Oxyisobernsteinsäure:

$$\text{I.} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + HCN = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C < \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

$$\text{II.}^{3)} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C < \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + Ba\,(OH)_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C < \begin{matrix} OH \\ CO.O \end{matrix} \\ | \\ CO \text{———} O \end{matrix} \!\!> Ba + NH_3$$

[1]) Ann. 273, 46.

[1]) J. f. pr. Chem. [2], 14, 77.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 14, 148; 17, 144.

[3]) Ueber ein nach Böttinger zwischen den Reaktionen I und II auftretendes intermediäres Produkt siehe weiter unten.

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C < \begin{array}{l} OH \\ CO.O \end{array} \\ | \\ CO \text{———} O \end{array} > Ba + H_2SO_4 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C < \begin{array}{l} OH \\ CO.OH \end{array} \\ | \\ CO.OH \end{array} + BaSO_4$$

Obschon beide Autoren auf verschiedenen Wegen der Theorie nach zu identischen Säuren gelangt sein müfsten, bemerkten sie doch bei der Untersuchung dieser Säure und ihrer Salze wesentliche Unterschiede, deren Vorhandensein schon oben angedeutet wurde.

Abgesehen davon, dafs die ersten Mitteilungen von Schmöger dahin lauteten, dafs seine Säure — zum Unterschiede von der Böttinger'schen Säure — keine krystallinischen Salze bilde — eine Beobachtung, welche sich, wie Schmöger später [1]) selbst mitteilte, als unrichtig herausstellte, sind von den beiden Autoren die aus nachstehender Tabelle ersichtlichen Verschiedenheiten beobachtet worden.

	Schmöger	Böttinger
Schmelzpunkt . .	ca. 140 ⁰	178 ⁰
Silbersalz	überhaupt wasserfrei	exsikkatortrocken noch 2 Mol. H_2O [2])
Baryumsalz . . .	bei 130⁰ wasserfrei	bei 130⁰ noch 1 Mol. H_2O

Während ich mit dem Abschlusse der vorliegenden Arbeit beschäftigt war, erschien eine Mitteilung über „eine Synthese der Isoäpfelsäure" von Karl Brunner.[3]) Durch Verseifung des Diacetylcyanides mit starker Salzsäure erhielt derselbe Isoäpfelsäure neben Essigsäure und stellte fest, dafs die von ihm auf diese Weise gewonnene Isoäpfelsäure mit der Schmöger'schen identisch ist, daher jedenfalls mit der Böttinger'schen „Methyltartronsäure" dieselben Verschiedenheiten zeigt.

---

[1]) J. pr. f. Chem. [2] 19, 168; 24, 38.

[2]) Böttinger giebt zwar an, dafs das exsikkatortrockene Salz noch 1 Mol. H_2O enthalte; der von ihm gefundene und berechnete Wert stimmt jedoch auf 2 H_2O.

[3]) Monatshefte, XIII, 9, 834.

Ich beschäftigte mich zunächst mit der Darstellung und Untersuchung der Schmöger'schen Oxyisobernsteinsäure und verfuhr zu diesem Zwecke genau nach den Angaben dieses Forschers:

Je 15,0 Isobernsteinsäure, deren Reinheit aus den oben angeführten Untersuchungen ersichtlich ist, wurden in etwa 100,0 Wasser gelöst und mit 21,0 Brom (etwa 1,0 im Ueberschusse) in einer Druckflasche 3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden. Beim Oeffnen der Flasche entwich Bromwasserstoff, und es machte sich ein nicht unangenehmer, ätherischer Geruch bemerkbar.

Aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung der auf diese Weise zunächst entstandenen Monobromisobernsteinsäure schieden sich nach längerem Stehen im Exsikkator kleine, braun gefärbte, nach Brom riechende Krystalle ab, welche schnell zerflossen. Die Beständigkeit der Monobromisobernsteinsäure scheint somit eine nur sehr geringe zu sein. Aus diesem Grunde habe ich zur Gewinnung der Oxyisobernsteinsäure die Monobromisobernsteinsäure nicht erst isoliert, sondern die wässrige Lösung derselben auf dem Wasserbade nur etwas eingedampft, wobei sie sich bereits schwach gelblich färbte, und diese Lösung dann direkt mit feuchtem Silberoxyd im Ueberschusse unter gelindem Erwärmen behandelt. Es wurde hierbei neben Bromsilber stets eine nicht unbeträchtliche Menge isoäpfelsaures Silber gebildet, sodafs weit mehr als die berechnete Menge Silberoxyd verbraucht wurde. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des ausgeschiedenen Bromsilbers — man mufs lange mit heifsem Wasser auswaschen, da sich zugleich isoäpfelsaures Silber ausscheidet, welches nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist — wurde das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das in Lösung gegangene Silber zu entfernen. Die nach dem Abfiltrieren des sich nur sehr langsam absetzenden Schwefelsilbers erhaltene Flüssigkeit wurde bei sehr mäfsiger Wärme bis annähernd zur Syrupkonsistenz eingedampft und alsdann über Schwefelsäure zur Krystallisation bei Seite gestellt. Dampft man die Lösung der Isoäpfelsäure bei zu hoher Temperatur oder zu weit ein, so tritt bereits eine Zersetzung derselben ein unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid. Schmöger erwähnt in seinen Mitteilungen hiervon nichts, dagegen hat Brunner dieselbe Bemerkung gemacht.

Nach längerer Zeit schieden sich aus den syrupartigen Lösungen der Isoäpfelsäure im Exsikkator kleine Kryställchen aus, welche durch daran haftende Mutterlauge gelb gefärbt waren, nach dem Abpressen zwischen Fliefspapier aber vollständig weifs wurden.

Da die so gewonnene Säure weder im Exsikkator noch bei 60° an Gewicht verlor, also kein Krystallwasser enthielt, wurde sie lufttrocken analysiert.

Die Verbrennung im Kupferoxydrohre gab folgendes Resultat:

0,4352 g lufttrockne Säure gaben 0,5640 g CO_2 und 0,01777 g H_2O, entsprechend 0,1538 g C und 0,01974 g H = 35,54 Proz. und 4,53 Proz. H.

Für die Formel $C_2H_3 . OH . (COOH)_2$ sind berechnet 35,82 Proz. C und 4,47 Proz. H.

Ich versuchte auch, Monobromisobernsteinsäure durch Kochen mit Barytwasser direkt in das schwer lösliche Baryumsalz der Isoäpfelsäure zu verwandeln. Zu diesem Behufe wurde die Monobromisobernsteinsäure mit überschüssigem Barytwasser mehrere Stunden gekocht, wobei sich bereits ein geringer weifser Niederschlag ausschied. Auf Zusatz von Alkohol zu der erkalteten Flüssigkeit erhielt ich einen voluminösen weifsen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen zwischen Thontellern durch Dekantieren bis zum Verschwinden der Bromreaktion ausgewaschen und sodann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde.

Aus dem Filtrate erhielt ich durch Eindampfen und Auskrystallisierenlassen die Isoäpfelsäure ebenso, wie auf die oben angegebene Weise.

Eine Analyse der lufttrockenen Substanz bewies die Reinheit der so gewonnenen Säure.

0,3096 g gaben beim Verbrennen im Kupferoxydrohre:

	0,3975 g CO_2 und	0,1274 g H_2O
=	0,1084 g C „	= 0,01415 g H
=	35,32 Proz. C „	= 4,61 Proz. H

statt der berechneten 35,82 Proz. C und 4,47 Proz. H.

Diese letztere Darstellungsweise der Isoäpfelsäure aus der Monobromisobernsteinsäure dürfte sich nicht nur wegen ihrer gröfseren Einfachheit, sondern besonders auch deswegen mehr empfehlen, als die von Schmöger angegebene, weil hier die bei Anwendung der letztgenannten Methode, infolge der Ausscheidung des isoäpfelsauren Silbers, leicht vorkommenden, sehr beträchtlichen Verluste vermieden werden.

Ein weiterer Vorzug dieser Darstellungsmethode dürfte der sein, dafs hier nur ein geringes Quantum von Flüssigkeit zu verdampfen

ist, während nach dem Schmöger'schen Verfahren sehr grofse Mengen von Lösung resultieren, wenigstens wenn die Ausbeute an Isoäpfelsäure eine einigermafsen befriedigende sein soll. Da, wie erwähnt, die Isoäpfelsäure schon beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung leicht eine Zersetzung in Kohlensäure und Milchsäure erleidet, so ist dies für die Darstellung derselben, abgesehen von der gröfseren Billigkeit und der schneller zu erledigenden Arbeit, von hoher praktischer Bedeutung.

Eigenschaften der Isoäpfelsäure.

Die auf die eine oder die andere Weise dargestellte Isoäpfelsäure bildet kleine, weisse, luftbeständige Krystalle, welche sich im Exsikkator und bei 60° nicht verändern. Das Auftreten eines sauren Geruches beim längeren Aufbewahren im Exsikkator konnte ich im Gegensatze zu Schmöger nicht bemerken. Im kapillaren Röhrchen erhitzt, sintert die Säure bei 137° etwas zusammen und beginnt zu schmelzen, bei 140° verwandelt sie sich unter Aufbrausen vollständig in eine farblose Flüssigkeit.

Die Isoäpfelsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre wässerige Lösung wird durch Barytwasser schon in der Kälte gefällt, ebenso durch Bleizuckerlösung. Silbernitrat ruft in der konzentrierten, wässerigen Isoäpfelsäurelösung eine weifse Trübung hervor, ein Niederschlag entsteht jedoch nur, wenn man die Säure zuvor mit Ammoniak neutralisiert hat. (Siehe Silbersalz.)

Diese meine Beobachtungen stimmen mit den von Schmöger und Brunner veröffentlichten überein.

Salze der Isoäpfelsäure.

Isoäpfelsaures Baryum: $C_2H_3 . OH (CO . O)_2Ba + 2H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde nach Schmöger's Angaben eine wässerige Lösung von Isoäpfelsäure mit Barytwasser genau neutralisiert. Das isoäpfelsaure Baryum fällt schon in der Kälte, besonders auf Zusatz von Alkohol, als weifser, krystallinischer Niederschlag aus. Es ist in Wasser schwer löslich und enthält 2 Mol. Krystallwasser, wie die nachstehende Analyse zeigt. Bei 130° verliert das Salz sein Krystallwasser vollständig. Ich fand hier die Beobachtungen Schmöger's bestätigt; während nach

Brunner's Mitteilungen 1 Mol. H_2O bereits im Exsikkator, das zweite jedoch erst bei 180° abgegeben wird.

Das zwischen Fliefspapier geprefste, lufttrockene Salz wurde analysiert.

0,4869 g verloren bei etwa 4stündigem Trocknen bei 130°: 0,0575 g H_2O = 11,87 Proz. H_2O und gaben 0,36975 g $BaSO_4$ = 0,2174 g Ba = 44,65 Proz. Ba für die angewandte Menge, 50,65 Proz. Ba für das bei 130° getrocknete Salz.

Obige Formel verlangt: 44,91 Proz. Ba und 11,80 Proz. H_2O; für das wasserfreie Salz sind berechnet: 50,92 Proz. Ba.

Isoäpfelsaures Silber: $(C_2H_3 . OH . (CO . OAg)_2$

Nach Schmöger's Angaben wurde zur Darstellung des isoäpfelsauren Silbers eine wässerige Lösung von Isoäpfelsäure annähernd mit Ammoniak neutralisiert. Auf den Zusatz von Silbernitrat-Lösung entstand sofort ein weifser, krystallinischer Niederschlag, welcher sich nach ruhigem Absetzen in der Kälte in kleine, durchsichtige, feine Nädelchen verwandelte, die sich auch bei längerem Stehen im Dunkeln nicht gelb färbten. Schmöger beobachtete diese Umwandlung des Silbersalzes nur, wenn er den Niederschlag auf einem feuchten Filter stehen liefs, oder unter Wasser erwärmte, gleichzeitig aber bemerkte er hierbei auch eine eintretende Gelbfärbung der Nadeln.

Das isoäpfelsaure Silber ist in Wasser schwer löslich, gegen Licht sehr empfindlich und kann bei 60—70° getrocknet werden, ohne sich zu verändern.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes gab folgendes Resultat: 0,3533 g Salz gaben nach dem Verbrennen im Kupferoxydrohre:

0,2191 g Ag;	0,1763 g CO_2;	0,0355 g H_2O
	= 0,04808 g C	= 0,00394 g H
= 62,01% Ag;	= 13,60% C;	= 1,11% H.

Berechnet sind für obige Formel: 62,07% Ag (Ag = 108): 13,79% C und 1,15% H.

Aus obigen Daten geht hervor, dafs das isoäpfelsaure Silber, entsprechend den Angaben von Schmöger und Brunner, im lufttrockenen Zustande frei von Krytallwasser ist und daher seiner Zusammensetzung nach der Formel: $C_2H_3 . OH . (COOAg)_2$ entspricht.

Zersetzungsprodukte der Isoäpfelsäure.

Es ist schon oben erwähnt worden, dafs die Isoäpfelsäure bereits eine Zersetzung erleidet, wenn ihre wässerige Lösung zu weit

eingedampft oder zu stark erhitzt wird. Dieser in wässeriger Lösung stattfindende Zersetzungsprozefs verläuft jedoch, selbst wenn man die Temperatur bis zum Kochen der Lösung steigert, nur sehr langsam.

Aus diesem Grunde erhitzte ich, wie Schmöger, um zu den Zersetzungs-Produkten der Isoäpfelsäure zu gelangen, eine Probe der lufttrockenen Säure bis wenig über ihren Schmelzpunkt. Dabei trat eine starke Gasentwickelung ein, und es blieb im Reagenzglase eine farblose, sauer reagierende Flüssigkeit zurück. Das Gas wurde als Kohlensäureanhydrid charakterisiert, die Säure wurde durch gelindes Erwärmen mit Zinkcarbonat in das Zinksalz verwandelt. Aus der ziemlich weit eingedampften Lösung dieses Zinksalzes schieden sich im Exsikkator bald kleine Krystalle aus, welche die für äthylidenmilchsaures Zink charakteristischen Formen zeigten. Sie wurden nach dem Abpressen zwischen Fliefspapier in lufttrockenem Zustande analysiert.

0,4590 g Salz verloren bei 100° 0,0834 g = 18,17 Proz. H_2O und gaben nach dem Glühen unter Zusatz von etwas konz. Salpeter säure 0,1246 g ZnO = 0,0999 g Zn = 21,76 Proz. Zn.

Dieses Resultat weist ebenfalls darauf hin, dafs das Salz das Zinksalz der gew. Milchsäure war.

	gef.	ber. f. $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$
H_2O	18,17	18,18
Zn	21,76	21,88

Schmöger hat bereits festgestellt, dafs Kohlensäure und Milchsäure die Zersetzungsprodukte der Isoäpfelsäure sind; die obigen Angaben zeigen die Richtigkeit seiner Beobachtungen.

Nachdem ich die Angaben Schmöger's über die Isoäpfelsäure bestätigt gefunden hatte, wandte ich mich zur Untersuchung der Böttinger'schen „Methyltartronsäure“. Ehe ich jedoch die Darstellung dieser Säure selbst ausführte, versuchte ich das von Böttinger erhaltene Zwischenprodukt [1]) zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurden, genau nach den Angaben von Böttinger zu 10,0 fein gepulvertem, reinem Cyankalium allmählich 10,0 reine Brenztraubensäure zufliefsen gelassen. Die hierbei unter Entwicklung von Blausäure schaumbreiig werdende Masse wurde sodann zerrieben und vorsichtig unter Abkühlung des Gefäfses mit

[1]) Ber. d. chem. Ges. 14, 87,

12 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Hierbei trat, ebenfalls unter Entwickelung von Blausäure, eine sehr heftige Reaktion ein. Nach Beendigung derselben wurde das Reaktionsprodukt genau nach der Böttinger'schen Anweisung in wenig Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Aethers blieb, in Uebereinstimmung mit den Angaben Böttinger's, eine syrupartige Flüssigkeit zurück, welche stark sauer reagierte.

Dieselbe wurde durch Zusatz von Zinkcarbonat in das Zinksalz verwandelt, wobei nach Böttinger's Rate nur gelinde erwärmt wurde, um eine Zersetzung des Salzes zu vermeiden.

Das Zinksalz fiel, im Einklang mit den Angaben von Böttinger zum Teil schon in der Kälte, in der Hauptsache aber erst auf Zusatz von Alkohol aus. Es bildete ein lockeres, weifses Pulver, welches sich nach dem Trocknen sehr schwer in Wasser löste. Es verlor bei 100° nur sehr langsam und sehr wenig an Gewicht, wie aus der folgenden Bestimmung ersichtlich ist.

0,1987 g lufttrockenes, zwischen Fliefspapier getrocknetes Salz verloren bei mehrtägigem Trocknen bei 100°: 0,0045 g = 2,26 Proz. H_2O,

Von zwei verschiedenen Darstellungen des Salzes führte ich aufserdem folgende Analysen aus:

1. Darstellung.

I. 0,1924 g bei 100° getrocknetes Salz gaben beim Verbrennen im Kupferoxydrohre mit vorgelegter, reduzierter Kupferspirale:

0,0689 g ZnO	0,1627 g CO_2	0,0559 g H_2O
= 0,05529 g Zn	= 0,04436 g C	= 0,00621 g H
= 28,47 % Zn	= 22,84 % C	= 3,19 % H

II. 0,1728 g bei 100° getrocknetes Salz gaben, in derselben Weise verbrannt:

0,1507 g CO_2	0,0525 g H_2O
= 0,0413 g C	= 0,00583 g H
= 23,90 % C	= 3,37 % H

III. 0,1640 g lufttrockenes Salz gaben, ebenso verbrannt:

0,1083 g CO_2	0,065 g H_2O	0,0469 g ZnO
= 0,02954 g C	= 0,0072 g H	= 0,03763 g Zn
= 18,01 % C	= 4,39 % H	= 22,94 % Zn

IV. 0,1875 g lufttrockenes Salz gaben nach dem Glühen 0,0522 g Zn O = 28,00 Proz. Zn O = 22,46 Proz. Zn.

V. 0,2958 g lufttrockenes Salz wurde nach Will-Varrentrapp mit Natronkalk verbrannt. Von den vorgelegten 20 ccm

$^1/_{10}$ N . HCl wurden mit $^1/_{10}$ N . KOH zurücktitriert 11,5 ccm; verbraucht waren also 8,5 ccm, entsprechend 0,0119 g N = 4,02 Proz. N.

2. Darstellung.

VI. 0,1415 g lufttrockenes Salz gaben beim Verbrennen in der oben angegebenen Weise:

0,1094 g CO_2	0,0504 g H_2O	0,0439 g ZnO
= 0,02983 g C	= 0,0056 g H	= 0,0352 g Zn
= 21,03 % C	= 3,94 % H	= 24,82 % Zn

VII. 0,1735 g lufttrockenes Salz gaben auf dieselbe Weise verbrannt:

0,1335 g CO_2	0,0691 g H_2O	0,0541 g ZnO
= 0,0364 g C	= 0,00768 g H	= 0,04353 g Zn
= 20,97 % C	= 4,42 % H	= 25,8 % Zn

VIII. 0,1777 g lufttrockenes Salz gaben nach dem Glühen 0,0575 g ZnO = 0,0461 g Zn = 25,94 Proz. Zn.

IX. 0,2325 g lufttrockenes Salz wurden nach Will-Varrentrapp mit Natronkalk verbrannt. Von den vorgelegten 20 ccm $^1/_{10}$ N . HCl wurden durch Ammoniak gesättigt 4,7 ccm, entsprechend 0,00658 g N = 2,83 Proz. N.

Das auf die oben beschriebene Weise von Böttinger dargestellte Zinksalz verlor bei 100° „gegen 15 Proz.“ an Gewicht, und die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Salzes — anscheinend hat Böttinger nur eine ausgeführt — ergab 29,01 Proz. C, 3,8 Proz. H und 20,2 Proz. Zn.

Da diese Werte mit den für das Zinksalz einer „Oxyäthylidensuccinaminsäure“ von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{cases} OH \\ COOzn^{1)} \end{cases} \\ | \\ CO\,.\,NH_2 \end{array}$$

übereinstimmen (dieselbe verlangt 29,17 % C, 3,64 % H und 19,75 % Zn), und da Böttinger aufserdem fand, dafs das beim Versetzen der Zinksalzlösungen mit Silbernitrat sich ausscheidende Silbersalz ebenfalls einen dem Silbersalze der „Oxyäthylidensuccinaminsäure“ entsprechenden Silbergehalt zeigte (er fand 45,2 Proz. Ag statt der berechneten 45,00 Proz. Ag), so glaubte er annehmen zu müssen, dafs bei der Behandlung von Brenztraubensäure mit Cyankalium und Salzsäure zunächst die Oxyäthylidensuccinaminsäure gebildet würde.

---

[1]) zn = $^1/_2$ Atom Zn.

Wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist, stimmen die von mir gefundenen Werte bei den beiden Darstellungen weder untereinander, noch mit den Resultaten der Böttinger'schen Analyse überein. Andererseits lassen sich dieselben aber auch nicht mit den Werten in Einklang bringen, welche berechnet sind für das Zinksalz einer Säure von der Formel $CH_3 - C{<}^{OH}_{CN} - COOH$, deren Entstehung man bei obiger Reaktion theoretisch erwarten müfste.

	1. Darstellung					2. Darstellung				Böttinger
	bei 100⁰ getr.		lufttrocken			lufttrocken				b. 100⁰ getr.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
C	22,84	23,90	18,01	—	—	21,03	20,97	—	—	29,01
H	3,19	3,37	4,39	—	—	3,94	4,42	—	—	3,8
Zn	28,47	—	22,94	22,46	—	24,82	25,08	25,94	—	20,2
N	—	—	—	—	4,02	—	—	—	2,83	—

Berechnet

	für $CH_3 - C{<}^{OH}_{COOzn} - CO . NH_2$	für $CH_3 - C{<}^{OH}_{CN} - COOzn$
C	29,17	32,76
H	3,64	2,73
Zn	19,75	22,18
N	8,51	9,55

Ich glaube aus diesen Beobachtungen schliefsen zu dürfen, dafs das bei obiger Reaktion entstehende Produkt kein einheitliches ist. Vielleicht verläuft die Reakfion in der Weise, dafs durch die Einwirkung von Cyankalium auf Brenztraubensäure zunächst das Kaliumsalz der Säure

$$CH^3 - C < {}^{OH}_{CN} - COOH$$

entsteht, aus welchem darauf durch Salzsäure die freie Säure abgeschieden und zugleich die CN - Gruppe zum Teil in die COOH-Gruppe verwandelt wird.

Ob die untersuchten, genau nach den Angaben von Böttinger dargestellten Zinksalze wirklich oxyäthylidensuccinaminsaures Zink enthalten, habe ich nicht entscheiden können; jedenfalls könnte nur ein Teil derselben daraus bestehen, da eine derartige Verbindung

8,51 Proz. N enthält, während nur 4,02 bezw. 2,83 Proz. davon gefunden wurden.

Da es mir bei meinen Untersuchungen weniger auf eine Isolierung der Böttinger'schen Oxyäthylidensuccinaminsäure, deren alleinige Bildung unter den von diesem Forscher innegehaltenen Bedingungen höchst unwahrscheinlich ist, ankam, sondern vielmehr auf einen Vergleich der aus genannter Säure entstehen sollenden „Methyltartronsäure", so wandte ich mich direkt dem nächsten Gegenstande meiner Untersuchung, der Darstellung der Böttinger'schen

Metyltartronsäure

zu, bei deren Gewinnung ich zunächst wieder genau den Angaben dieses Forschers folgte.

Wie bei der Gewinnung des obigen Zwischenproduktes, wurden auch hier 10,0 fein zerriebenes, reines Cyankalium mit 10,0 reiner, Brenztraubensäure versetzt und darauf vorsichtig 12 ccm rauchende-Salzsäure hinzugeben. Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsprodukt wurde alsdann in einen Kolben gespült, in welchem sich überschüssiges, kochendes, Barytwasser (20,0 $Ba(OH)_2$ in 250,0 Wasser) befand, diese Mischung am Rückflufskühler nach Böttinger's Vorschrift zwei Stunden gekocht, ohne dafs dabei auf einen sofort sich ausscheidenden Niederschlag Rücksicht genommen wurde. Nach dem Erkalten des Gemisches wurde der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Baryum mehr nachzuweisen war, und derselbe hierauf mit einem geringen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Die von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit wurde sodann bei mäfsiger Wärme auf ein ziemlich kleines Volum eingedampft und zum Krystallisieren über Schwefelsäure beiseite gestellt. Nach längerem Stehen schieden sich aus der konzentrierten Flüssigkeit kleine rhomboëderähnliche Krystalle aus, welche nach dem Abpressen noch schwach gelb gefärbt waren und deshalb aus Wasser umkrystallisiert wurden.

Die hierdurch erhaltenen Krystalle waren farblos, verloren im Exsikkator nichts an ihrem Gewichte und schmolzen bei 105 °.

Die Elementaranalyse der lufttrockenen Krystalle gab folgendes Resultat:

0,3317 g gaben 0,4554 g CO_2 und 0,1237 g H_2O

	gef.	ber. für C_2H_3. OH. $(COOH)_2$
C	37,44	35,82
H	4,14	4,47

Ich stellte darauf das Silbersalz der auf die angegebene Weise gewonnenen Säure dar, indem ich, wie Böttinger, die wässrige Lösung derselben mit Ammoniak neustralisierte und sodann Silberlösung zusetzte. Das Silbersalz fiel sofort als weifses, krystallinisches Pulver aus und wurde, nach dem Abpressen zwischen Fliefspapier, in lufttrockenem Zustande analysiert.

I. 0,3652 g Salz gaben nach dem Glühen 0,209 g Ag = 57,22 Proz. Ag
II. 0,3002 g Salz gaben 0,22985 g AgCl = 0,1729 g Ag = 57,59 Proz. Ag
III. 0,2733 g Salz gaben 0,1577 g CO_2, 0,0282 g H_2O und 0,1568 g Ag

	Gef.		
	I	II.	III.
C	—	—	15,73
H	—	—	1,14
Ag	57,22	57,59	57,37

Berechnet sind für

1.	C_2H_3 . OH : $(COOAg)_2$	: 13,79 Proz. C,	1,14 H	62,06 Proz. Ag
2.	. . . . + H_2O	: 13,11 „ C,	1,63 H	59,01 „ Ag
3.	. . . . + $2H_2O$	: 12,50 „ C,	2,08 H	56,25 „ Ag

Während Böttinger's Analysen, sowohl der Säure, wie des Silbersalzes[1], den Schlufs berechtigt erscheinen lassen, dafs seine Säure wirklich Oxyisobernsteinsäure gewesen ist, zeigen die oben angeführten Daten meiner Analysen, dafs die vorliegende Säure keineswegs die erwartete Oxyisobernsteinsäure sein konnte.

Den Grund für den Unterschied zwischen meiner Säure und der Böttinger'schen glaubte ich bald darin gefunden zu haben, dafs beim Kochen der ersteren mit Barytwasser noch Ammoniak entwich, der Stickstoff also noch nicht vollständig entfernt sein konnte.

Es glückte mir trotz mehrerer Versuche niemals, durch zweistündiges Kochen mit überschüssigem Barytwasser den Stickstoff vollständig zu entfernen, obgleich es Böttinger anscheinend bereits in dieser Zeit gelungen ist. Allerdings scheint Böttinger

---

[1]) Er fand bei Verbrennung der Säure: 36,07 Proz. C, 4,49 Proz. H; bei einer Silberbestimmung des exsikkatortrocken Salzes: 56,37 Proz. Ag, entsprechend 56,25 Proz. Ag, welche für die Formel:

C_2H_3. OH . $(COO\ Ag)_2$ + $2\ H_2O$ berechnet sind.

Siehe Seite 201 Anm. 2.

eine Prüfung der von ihm durch zweistündiges Kochen mit Barytwasser erhaltenen Säure unterlassen zu haben.

Es war sogar ein mehrtägiges Kochen nötig, bis endlich in den aus der siedenden Flüssigkeit entweichenden Dämpfen kein Ammoniak mehr enthalten war.

Ich kochte also, in der Hoffnung, auf diese Weise zu der erwarteten Oxyisobernsteinsäure zu gelangen, das durch die Einwirkung von Cyankalium und rauchender Salzsäure auf Brenztraubensäure erhaltene Produkt so lange mit Barytwasser, bis durch Lakmuspapier und ein mit Merkuronitratlösung getränktes Fliefspapier kein Ammoniak mehr nachzuweisen war, und überzeugte mich dabei wiederholt, dafs das Gemisch stark alkalisch reagierte, Barytwasser also im Ueberschusse vorhanden war.

Das auf diese Weise vollständig von Stickstoff befreite Reaktionsprodukt wurde, wie oben beschrieben, weiter behandelt.

Aus der durch Zersetzung des abfiltrierten Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhaltenen wässerigen Lösung erhielt ich nach längerem Stehen derselben im Exsikkator Krystalle, welche den bei dem ersten Darstellungsversuche erhaltenen sehr ähnlich waren.

Der Schmelzpunkt dieser vollständig stickstofffreien, durchaus einheitlichen Krystalle wurde bei 95° gefunden. Diese Beobachtung ist der von Böttinger mitgeteilten ähnlich; nach seinen Angaben wird die „Methyltartronsäure“ bei 95° weich und bei 124° opak.

Dagegen zeigte die Elementaranalyse der erhaltenen Säure keine Uebereinstimmung mit den von Böttinger angegebenen Resultaten.

0,2857 g der lufttrockenen Säure gaben: 0,4084 g CO_2 und 0,1098 g H_2O

	gef.	ber. für $C_2H_3 . OH . (COOH)_2$
C	38,98	35,82
H	4,27	4,47

Da diese Werte mit den für die Isoäpfelsäure gefundenen nicht in Einklang zu bringen sind, so erscheint es schon hierdurch zweifelhaft, dafs die auf dem von Böttinger angegebenen Wege erhaltene Säure überhaupt als Oxyisobernsteinsäure anzusprechen ist. Ich werde hierauf später, bei der eingehenden Beschreibung dieser Säure, noch zurückkommen.

Stimmen auch die Daten, welche ich bei der Untersuchung des Silbersalzes der fraglichen Säure für Silber erhielt, annähernd mit

den von Böttinger erhaltenen überein, so steht doch der ermittelte Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieses Salzes — letzterer wurde von Böttinger nicht bestimmt — keineswegs mit dem in Einklang, welchen ein isoäpfelsaures, bezw. methyltartronsaures Silber fordert.

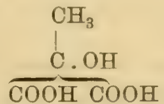
Nachdem es so unwahrscheinlich geworden war, dafs die Böttinger'sche Säure eine Oxyisobernsteinsäure ist, trat die Aufgabe an mich heran, diese Säure, welche zwar eine gewisse Aehnlichkeit mit der von Böttinger beschriebenen „Methyltartronsäure“ zeigt, jedoch abweichende Zusammensetzung besitzt, näher zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke stellte ich in der oben beschriebenen Weise eine gröfsere Menge der Säure dar und untersuchte sowohl die Säure selbst, wie das Baryum- und das Silbersalz derselben.

1. Die Säure. Die auf dem oben ausführlich angegebenen Wege erhaltene Säure krystallisiert in kleinen, durchsichtigen, farblosen, rhomboëderähnlichen Krystallen, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Dieselben schmelzen im lufttrockenen Zustande im capillaren Röhrchen bei 95° zu einer farblosen Flüssigkeit, ohne dafs dabei eine Gasentwickelung stattfindet.

An der Luft und im Exsikkator verliert die Säure schon etwas Wasser, beträchtlich ist jedoch der Wasserverlust erst, wenn sie bei 60—70° getrocknet wird. Die bei dieser Temperatur getrocknete Säure verliert dann bei 100° nichts mehr an Gewicht.

Die Beobachtung eines Wasserverlustes im Exsikkator stimmt mit der Angabe Böttingers überein, dafs die sogenannte Methyltartronsäure bereits im Exsikkator etwas „Konstitutionswasser“ abgebe. Da es nun sehr unwahrscheinlich ist, dafs eine wirkliche Methyltartronsäure, der die Formel:



zukommen müfste, im Exsikkator Konstitutionswasser verlieren kann, umsomehr als die gleich konstituierte Isoäpfelsäure selbst bei 100° nichts an Gewicht verliert, so gewinnt es auch hierdurch den Anschein, als ob Böttinger ebenfalls nur die von mir gewonnene Säure in Händen hatte.

Die Elementaranalysen der lufttrockenen Säure gaben folgende Resultate:

I. 0,3009 g zwischen Fließpapier geprefste Säure gaben beim Verbrennen: 0,4144 g CO_2 und 0,1207 g H_2O.

II. 0,3184 g derselben Säure gaben nach längerem Liegen an der Luft: 0,4466 g CO_2 und 0,1296 g H_2O.

III, 0,2718 g einer anderen Darstellung gaben: 0,3840 g CO_2 und 0,1082 g H_2O.

IV. 0,2857 g derselben Säure, welche einige Zeit im Exsikkator aufbewahrt war, gaben: 0,4084 g CO_2 und 0,1098 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	37,56	38,25	38,52	38,98
H	4,45	4,52	4,42	4,27

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dafs beim Aufbewahren an der Luft sowohl, wie im Exsikkator ein Wasserverlust eintritt, welcher alsdann eine Erhöhung der Prozentzahlen für den Kohlenstoff bedingt.

Genauere Daten über den Wasserverlust geben die nachfolgenden Wasserbestimmungen. Dieselben wurden mit Substanzen von verschiedenen Darstellungen ausgeführt, welche ungleich lange vor dem Analysieren aufbewahrt worden waren.

I. 0,8750 g Säure verlor bei 24 stündigem Stehen im Exsikkator: 0,0014 g = 0,12 Proz. H_2O, beim Trocknen bei 60—70°: 0,0603 g = 6,89 Proz. H_2O. Bei 100° fand keine Gewichtsabnahme mehr statt.

II. 0,4880 g Säure verlor bei 60—70°: 0,0383 g = 7,86 Proz. H_2O.

III. 0,9959 g derselben Säure verlor bei 60—70°: 0,0786 g = 7,89 Proz. H_2O.

IV. 1,8683 g verloren bei 60—70°: 0,1163 g = 6,22 Proz. H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
H_2O	6,89	7,86	7,89	6,22

Die bei 60—70° bis zum konstanten Gewichte getrocknete Säure bildet ein weiches, krystallinisches Pulver. Dieselbe nimmt beim Aufbewahren im Exsikkator an Gewicht nicht wieder zu. Sie schmilzt bei 162° unter starker Gasentwickelung, wobei der Inhalt des kapillaren Röhrchens schnell bis zur Oeffnung desselben emporsteigt. Diese Zersetzung beobachtete Böttinger ebenfalls, wenn auch vollständig erst bei 178°.

Die Elementaranalysen der so gewonnenen Säure gaben folgende Resultate:

I. 0,1918 g bei 60—70° getrockneter Säure gaben: 0,2901 g CO_2 und 0,0721 g H_2O.

II. 0,2069 g ebenso behandelter Säure gaben: 0,3105 g CO_2 und 0,0741 g H_2O.

III. 0,2399 g bei obiger Temperatur getrockneter Säure gaben: 0,3600 g CO_2 und 0,0859 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C	41,24	40,93	40,93
H	4,17	3,97	3,97

Weder die lufttrockene, noch die bei 70° getrocknete Säure vereinigte sich mit Brom, wenn sie mit demselben in ätherischer Lösung zusammen gebracht wurde. Millon'sches Reagenz rief keine Färbung der wässrigen Lösung der einen oder der andern Säure hervor, ebensowenig veranlafste rauchende Salpetersäure die Bildung einer Nitroverbindung. Aus diesen Beobachtungen folgt mit Wahrscheinlichkeit, dafs sich in der Säure weder Kohlenstoffatome in mehrfacher, noch in ringförmiger Bindung befinden.

2. Baryumsalz. Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine wässerige Lösung der Säure mit Barytwasser genau neutralisiert. Hierbei fiel das Baryumsalz bereits in der Kälte als weifses, krystallinisches Pulver aus.

Dasselbe ist in kaltem Wasser vollständig unlöslich und löst sich auch in kochendem Wasser nur in Spuren. Es verliert beim Aufbewahren an der Luft bereits eine beträchtliche Menge Krystallwasser. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dafs bei den nachfolgenden Analysen der bei erhöhter Temperatur eintretende Wasserverlust mehr und mehr abnahm. Vollständig wasserfrei ist das Salz erst nach längerem Trocknen bei 140°.

I. 0,3679 g des einige Zeit an der Luft aufbewahrten Salzes verloren:

im Exsikkator:	0,0466 g	= 12,66 % H_2O
bei 100°:	0,0600 g	= 16,30 „ H_2O
bei 140°:	0,0656 g	= 17,72 „ H_2O

und gaben nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure:

0,24885 g $BaSO_4$ = 0,1463 g Ba.

Dies ergiebt:

für das lufttrockene Salz: 39,76 % Ba
für das exsikkatortrockne: 45,53 „ Ba
für das b. 100° getrocknete: 47,51 „ Ba
für das b. 140° getrocknete: 48,39 „ Ba

II. 0,2574 g Salz, bei 140° getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,1129 g $BaCO_3$ = 0,07851 g Ba = 48,49 % Ba.

III. 0,2650 g längere Zeit an der Luft aufbewahrtes Salz verloren

bei 100°: 0,0409 g H_2O = 15,43 % H_2O

und haben nach dem Glühen;

0,1542 g $BaCO_3$ = 0,1073 g Ba
= 40,49 Proz. Ba für das lufttrockene,
= 47,88 „ Ba für das bei 100° getrocknete Salz.

IV. 0,3249 g Salz, welches noch länger, als die vorher angewendeten an der Luft gelegen hatte, verloren:

im Exsikkator: 0,0350 g = 10,77 % H_2O
bei 100°: 0,0489 g = 15,05 „ H_2O

und gaben nach dem Glühen; 0,1870 $BaCO_3$ = 0,1300 Ba =

40,01 % Ba für das luftrockene,
44,84 „ Ba für das exsikkatortrockene,
47,17 „ Ba für das bei 100° getrocknete Salz.

V. 0,311 g bei 140° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen: 0,2180 g $BaCO_3$ = 5,1515 g Ba = 48,71 Proz. Ba.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
H_2O im Exs.	12,66	—	—	10,77	—
bei 100°	16,30	—	15,43	15,05	—
bei 140°	17,72	—	—	—	—
Ba für lfttr. Salz	39,76	—	40,49	40,01	—
für exs tr. Salz	45,53	—	—	44,84	—
für b. 100° getr. Salz	47,51	—	47,88	47,17	—
für b. 140° getr. Salz	48,39	48,49	—	—	—

Böttinger fand in dem bei 130° getrockneten Baryumsalze 47,95 Proz. Ba, ein Wert, welcher zwischen den von mir für das bei 100° und 140° getrocknete Salz gefundenen liegt.

3. Das Silbersalz. Um das Silbersalz der fraglichen Säure zu gewinnen, neutralisierte ich eine wässerige Lösung derselben mit Ammoniak und setzte Silberlösung hinzu. Hierdurch trat eine Trübung ein, es setzte sich jedoch nur ein geringer Niederschlag nach längerem Stehen ab. Erst nach Zusatz von Alkohol fiel das Silbersalz reichlich als weifses, krystallinisches Pulver aus.

Das so erhaltene Silbersalz ist in Wasser etwas löslich. Es verliert bereits an der Luft und im Exsikkator Krystallwasser.

I. 0,2259 g lufttrockenen Salzes verloren im Exsikkator 0,0075 g = 3,32 Proz. H_2O und gaben beim Verbrennen:

0,1319 g CO_2;	0,0314 g H_2O	0,1253 g Ag
= 0,03597 g C	= 0,0035 g H	
=16,45 % C	= 1,60 %	= 57,37 % Ag

für das exsikkatortrockene,

=55,46 % Ag für das lufttrockene Salz.

II. 0,2182 g lufttrocknen Salzes verloren im Exsikkator: 0,0074 g = 3,39 Proz. H_2O und gaben nach dem Glühen: 0,1204 g Ag = 55,17 Proz. Ag für des lufttrockene, = 57,11 Proz. Ag für das exsikkatortrockene Salz.

III. 0,1924 g lufttrocknen Salzes verloren im Exsikkator 0,0078 g = 4,05 Proz. H_2O und gaben:

0,1089 g CO_2	0,0313 g H^2O	0,1054 g Ag
= 0,0297 g C	= 0,00284 g H	
= 16,09 Proz. C	= 1,53 Proz. H	= 57,09% Ag

für das exsikkatortrockene,

= 54,78 Proz. Ag für das lufttrockne Salz.

IV. 0,1565 g lufttrocknen Salzes verloren im Exsikkator 0,0052 g = 3,32 Proz. H_2O und gaben nach dem Glühen:

0,0864 g Ag = 55,20 Proz. Ag. für das lufttrockene,

= 57,10 Proz. Ag für das exsikkatortrockne Salz

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
H_2O im Exs.	3,32	3,39	4,05	3,32
Ag. f. lfttr. Salz	55,46	55,17	54,78	55,20
f. exs. tr. Salz	57,37	57,11	57,09	57,10
C } f. exs. tr. Salz	16,45	—	16,08	—
H } f. exs. tr. Salz	1,60	—	1,53	—

Böttinger fand in dem exsikkatortrockenen Salze 56,37 Proz. Ag. ein Wert der den von mir gefundenen ziemlich nahe kommt. Eine Elementaranalyse hat Böttinger von dem Silbersalze nicht ausgeführt.

Aus obigen, für die fragliche Säure und ihr Silbersalz gefundenen Daten würde sich für das exsikkatortrockne Silbersalz die Formel $C_5H_6O_6Ag_2$ oder $C_5H_4O_5Ag_2 + H_2O$ ergeben, und für die bei 70° getrocknete Säure die Formel :$C_5H_6O_5$.

Für diese Formel stimmen auch die beim Verbrennen der bei 70° getrockneten Säure gefundenen Werte.

	Gefunden			ber. f. $C_5H_6O_5$
C	41,24	40,93	40,93	41,09
H	4,17	3,97	3,97	5,10
O	54,59	55,10	55,10	54,81

Auch zwei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Methode von Raoult sprechen für diese Formel. Es wurden für das Molekulargewicht der Säure die Zahlen 149 und 153 gefunden, während 146 berechnet ist.

Als Lösungsmittel wurden 21.131 g Wasser angewendet.

I. Die Depression, welche durch 0,5517 g Substanz hervorgerufen wurde, betrug 0,33°. Dies ergiebt bei der Berechnung, unter Zugrundelegung der Constante 18,9 für Wasser, die Zahl 149.

II. Bei Anwendung von 1,011 g Substanz betrug die Depression 0,59°. Dies entspricht der Zahl 153.

Da man diese Säure $C_5H_6O_5$ aus den lufttrockenen Krystallen erst durch Trocknen bei 70° erhält, so ist anzunehmen, dafs sie in lufttrockenem Zustande Krystallwasser enthält. Dem Umstande, dafs dieses Krystallwasser schon beim Aufbewahren an der Luft und im Exsikkator zum Teil verloren geht, ist es zuzuschreiben, dafs einerseits die bei den Wasserbestimmungen gefundenen Werte hinter den für 1 Mol. H_2O berechneten zurückbleiben und dafs andererseits die bei den Elementaranalysen der lufttrockenen Säure erhaltenen Werte für den Kohlenstoff stets zu hohe sind.

Je länger die lufttrockne Säure vor dem Analysieren aufbewahrt wird, um so geringer ist der gefundene Wasserverlust bei 60—70°, umso höher der Kohlenstoffgehalt bei der Elementaranalyse.

Bei den Wasserbestimmungen wurden gefunden:

I.	II.	III.	IV.	ber. f. + 1 H_2O
6,89	7,86	7,89	6,22	10,97

Da Böttinger bei der Elementaranalyse seiner, im lufttrockenen Zustande angewendeten Säure 36,07 Proz. C und 4,49 Proz. H gefunden hat, so ist, bei der annähernden Uebereinstimmung derselben mit meiner Säure im Schmelzpunkte, im Silbergehalte des Silbersalzes, sowie in den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Baryumsalzes, vielleicht anzunehmen, dafs die Böttinger'sche bei der Verwendung zur Analyse noch fast ihren vollen Krystallwassergehalt gehabt hat, denn für die Formel $C_5H_6O_5 + H_2O$ berechnen sich 36,58 Proz. C und 4,87 Proz. H.

Dafs die lufttrockene Säure thatsächlich Krystallwasser enthält beweist ihr Schmelzen bei einer verhältnismäfsig niederen Temperatur, sowie der Umstand, dafs bei dem Schmelzen keine Zersetzung stattfindet, die Säure also nur in ihrem Krystallwasser schmilzt.

Was das Baryumsalz betrifft, so stimmen die für das bei 140° getrocknete — wasserfreie — Salz gefundenen Werte gut auf eine Formel $C_5H_4O_5Ba$.

Gefunden sind

	I.	II.	III.	ber. f. $C_5H_4O_5Ba$
Ba	48,39	48,49	48,71	48,75

Dem lufttrockenen Salze, welches, wie bereits oben gesagt wurde, schon beim Liegen an der Luft Wasser abgiebt, kommt die Formel $C_5H_4O_5Ba + 4\,H_2O$ zu. Die bei den Analysen des lufttrockenen Salzes für Ba gefundenen Zahlen (I. 39,76, III. 40,49, IV. 40,01) liegen zwischen den für $C_5H_4O_5Ba + 4\,H_2O$ (38,81 Proz. Ba) und für $C_5H_4O_5Ba + 3\,H_2O$ (40,89 Proz. Ba) berechneten Werten, bezw. entsprechen den letzteren. Daraus ergiebt sich, dafs schon etwa ein Mol. H_2O beim Aufbewahren des Salzes an der Luft herausgeht. Weiter verliert das Salz etwa 2 Mol. H_2O im Exsikkator, einen Teil des letzten Mol. H_2O bei 100°, vollständig wasserfrei wird es aber erst bei 140°.

Entsprechend dem etwas zu hoch gefundenen Baryumgehalt wird natürlich der Wasserverlust bei den betreffenden Analysen zu niedrig gefunden.

Auch die für das Silbersalz gefundenen Werte lassen sich mit der für die Säure gefundenen Formel in Einklang bringen.

Das lufttrockene Silbersalz enthält $2\,H_2O$; ihm kommt also die Formel $C_5H_4Ag_2O_5 + 2\,H_2O$ zu. Auch bei diesem Salze geht, wie bereits erwähnt, an der Luft ein Teil des Krystallwassers verloren, daher ist der gefundene Wasserverlust beim Trocknen im Exsikkator kleiner als der für 1 Mol. H_2O berechnete.

	Gefunden				berechnet
	I.	II.	III.	IV.	f. 1 H_2O
H_2O	3,32	3,39	4,05	3,32	4,54

Das exsikkatortrockene Salz enthält noch 1 Mol. H_2O, wie die oben angeführten Analysen beweisen.

	Gefunden				berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_5H_4Ag_2O_5 + H_2O$
C	16,45	—	16,08	—	15,87
H	1,60	—	1,53	—	1,58
Ag	57,37	57,11	57,09	57,10	57,14

Dafs das exsikkatortrockene Salz wirklich noch Krystallwasser enthält, zeigt der Umstand, dafs es bei 50° noch an Gewicht verliert, ohne sich dabei zu verändern. Das Salz konnte jedoch nicht völlig wasserfrei erhalten werden, da, wie die nachfolgende Bestimmung zeigt, bei 50° noch nicht alles Wasser entweicht, bei höherer Temperatur aber bereits eine Zersetzung eintritt.

0,3234 g lufttrockenes Salz verloren bei 50°: 0,0159 g = 4,91 Proz. H_2O und gaben nach dem Glühen 0,1772 g Ag = 54,79 Proz. Ag für das lufttrockene, = 57,62 Proz. Ag für das bei 50° getrocknete Salz.

Gefunden		berechnet	
H_2O b. 50°	4,91	für $C_5H_4Ag_2O_5 + 2H_2O$	9,09 Proz. H_2O
Ag f. lfttr. Salz	54,79		54,54 Proz. Ag
f. b. 50° getr. Salz	57,62	für wasserfreies Salz	60,00 Proz. Ag

Vergleich mit den bis jetzt bekannten Säuren der Formel: $C_5H_6O_5$.

Da sich in der Litteratur bereits eine ganze Reihe von Mitteilungen findet über Säuren, welchen die Formel $C_5H_6O_5$ zukommt, so lag der Gedanke nahe, dafs die von mir dargestellte Säure mit einer der bereits bekannten identisch sein könne. Ich verglich deshalb die Eigenschaften meiner Säure mit den für die übrigen Säuren derselben Formel angegebenen. Soweit es aus den Angaben, welche in der Litteratur über die verschiedenen Säuren der Formel $C_5H_6O_5$ vorliegen, ersichtlich ist, kann in dem gegebenen Falle nur eine derselben in Betracht kommen, nämlich die Oxycitraconsäure $C_5H_6O_5 + H_2O$.[1]) Diese Säure, welche beim Kochen von Chloritamalsäure mit überschüssigem Baryt oder beim Kochen von Citra- oder Mesodichlorbrenzweinsäure mit Baryt entsteht, zeigt einige auffallende Aehnlichkeiten mit der von mir dargestellten Säure. Sie krystallisieren beide mit einem Molekül Wasser, sie schmelzen beide bei 162°, sie krystallisieren beide gut, sie sind beide in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, sie liefern beide ein Baryumsalz,

[1]) Morawski, J. f. pr. Chem. [2], 10, 68; 11, 430. — Melikow und Feldmann, Ann. 253, 89.

welches mit 4 Mol. H_2O krystallisiert und in kaltem Wasser unlöslich ist, und sie treten beide mit Brom nicht in Reaktion. Aber doch unterscheiden sich beide Säuren durch recht charakteristische Eigenschaften.

Die Oxycitraconsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser hauptsächlich in Kohlensäureanhydrid und Propionsäurealdehyd[2]), ja schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Oxycitraconsäure bilden sich Gasblasen, und es macht sich Aldehydgeruch bemerkbar. Ich konnte bei dem gleichen Versuche mit meiner Säure keinen Aldehydgeruch wahrnehmen. Ferner liefert die Oxycitraconsäure in neutraler Lösung mit Eisenchlorid einen rötlichbraunen Niederschlag; dagegen zeigte sich beim Zusatz von Eisenchlorid zu meiner Säure selbst beim Erwärmen nur die Eisenchloridfarbe.

Endlich ist zu erwähnen, dafs das oxycitraconsaure Baryum glänzende Nadeln bildet, in kochendem Wasser leicht löslich ist und sein Krystallwasser bereits im Exsikkator vollständig verliert, während das Bayumsalz meiner Säure diese drei Eigenschaften nicht besitzt.

Ueber den Bildungsprozefs und über die Konstitution der von mir und vermutlich auch von Böttinger isolierten Säure kann ich, in Rücksicht auf die Schwierigkeit, die fragliche Verbindung in gröfserer Menge zu beschaffen, vorläufig nur wenig angeben.

Die oben angeführten Versuche lassen annehmen, dafs weder die Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung vorhanden sind, noch eine mehrfache, durch Einwirkung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur aufhebbare Bindung zwischen ihnen besteht.

Beim Erhitzen der entwässerten Säure bis zum Schmelzen trat eine Zersetzung ein, indem Kohlensäureanhydrid und Wasser abgespalten wurde, während eine Säure zurückblieb, deren Zusammensetzung und chemische Natur bisher nicht ermittelt werden konnte. Wurde die Säure rasch über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so trat Verkohlung ein, unter Entwicklung eines brenzlichen Geruches, welcher an den erinnerte, der sich bei der Citronensäure unter den gleichen Bedingungen geltend macht. Weitere Versuche, die bereits von anderer Seite in Angriff genommen sind, sollen die noch in der Kenntnis dieser Säure vorhandenen Lücken ausfüllen.

---

[2]) Scherks, Ann. 227, 238.

Mitteilungen aus dem chem.-pharm. Institut der Universität Breslau.

Ueber das Verhalten des Natriumsuperoxyds gegen Jod und Bleioxyd.

Von M. Hoehnel.

(Eingegangen den 21. III. 1894.)

Auf Veranlassung des Herrn Geh. Regierungs-Rathes Professor Dr. Poleck stellte ich einige Versuche mit dem Natriumsuperoxyd betreffs seines Verhaltens gegen Jod und Bleioxyd an.

Jod wird durch Natriumsuperoxyd sehr leicht und rasch in das in Wasser schwer lösliche saure Natriumperjodat $Na_2 H_3 JO_6$ übergeführt. Die beste Ausbeute wurde erhalten, wenn 4 Teile Jod mit 10 Teile $Na_2 O_2$ gemischt, in einen Porzellantiegel gebracht und letzterer nur an einem Punkte bis zum Glühen erhitzt wurde. Darauf wurde die Flamme entfernt; das Glühen setzt sich von selbst, ohne dafs sich Joddämpfe entwickeln, durch die ganze Masse fort; die Reaktion ist alsdann beendet. Das lockere, weifse Reaktionsprodukt wurde in Wasser verteilt und ausgewaschen, bis weder Jodid noch Jodat, welche sich bei dieser Reaktion gleichzeitig bilden, im Waschwasser durch die bekannten Reaktionen mehr nachweisbar waren. Wurde in dieser Weise verfahren, so wurden bis 65 Proz. der theoretischen Ausbeute an Natriumperjodat erhalten Wird dagegen zu stark erhitzt, so verläuft die Reaktion stürmisch unter Entwickelung von Joddämpfen, und die Ausbeute geht auf die Hälfte zurück.

Dafs die erhaltene Verbindung thatsächlich Natriumperjodat ist konnte durch eine Anzahl charakteristischer Reaktionen nachgewiesen werden. Durch Säuren wurde es leicht gelöst; verdünnte Schwefelsäure löst es ohne Abscheidung von Jod, welche jedoch sofort auf Zusatz eines Reduktionsmittels eintrat. Durch Fällung der schwach salpetersauren Lösung des Natriumsalzes mit Bleinitrat wurde weifses Bleimesoperjodat $Pb_3 (JO_5)_2$ erhalten. Das Baryumdiperjodat $Ba_2 J_2 O_9$ wurde dargestellt durch Fällen der salpetersauren Lösung von $Na_2 H_3 JO_6$ mit Barytwasser und durch sein Verhalten zu Ammoncarbonat charakterisiert. Silbernitrat erzeugte in der sehr

schwach salpetersauren Lösung des Natriumsalzes den charakteristischen schwarzen Niederschlag von Silberparaperjodat Ag_5JO_6, öslich in HNO_3 und NH_3. Durch Eindampfen der salpetersauren Lösung des letzteren wurde das krystallisierte orangerote normale Silberperjodat $AgJO_4$ erhalten. Beim Anreiben mit kaltem Wasser ging letzteres in das schwefelgelbe Silberdiperjodat $Ag_4J_2O_9 + 3H_2O$, beim Anreiben mit heifsem Wasser dagegen in das blutrote

$$Ag_4J_2O_9 + 2H_2O$$

über. Durch Zersetzen des normalen Silberperjodats mit Brom und Eindampfen zunächst bei 60° und dann im Vacuum wurde die freie Ueberjodsäure $HJO_4 + 2H_2O$ in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmelzp. 132° erhalten.

Auch Jodnatrium liefert beim Erhitzen mit Na_2O_2 Natriumperjodat, jedoch ist das Innehalten der richtigen Temperatur, um eine gute Auserbeute zu zielen, schwierig.

Durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Bleioxyd glaubte ich, das bis jetzt noch nicht dargestellte Natriumorthoplumbat erhalten zu können; dieses war jedoch bis jetzt nicht der Fall, vielmehr wird das Bleioxyd durch Natriumsuperoxyd bei Gegenwart von Wasser höher oxydiert und in Natriummetaplumbat $Na_2PbO_3 + 4H_2O$ übergeführt. Das Natriummetaplumbat wurde von Fremy durch anhaltendes Kochen von Bleisuperoxyd mit konz. Natronlauge dargestellt.[1]) Eine Analyse dieser Verbindung giebt jedoch weder dieser an, noch ist dieselbe O. Seidel, welcher sich später damit beschäftigte,[2]) gelungen. Ich verfuhr in der Weise, dafs ich reines Bleioxyd mit Wasser zu einem Brei anrührte und mit so viel Na_2O_2 versetzte, bis die Mischung nach weiterem Zusatz von etwas Wasser rein weifs erschien. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst mit 50proz. Alkohol und dann mit 95proz. dekantiert, bis das Filtrat fast neutral reagierte. Wasser konnte zum Auswaschen nicht benützt werden, ebenso zersetzt ein zu langes Auswaschen mit Alkohol die Verbindung. Die resultierende weifse, krystallinische Masse wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Beim Trocknen bei

[1]) Ann. d. Chim. et d. Phys. 3 me sér. 12, 490.
[2]) Inaug. Dissert. Breslau 1878.

höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Braunfärbung. Das erhaltene Natriumplumbat erwies sich als aufserordentlich labil. Beim Uebergiefsen mit Wasser färbt es sich zunächst safrangelb, indem, wie unten nachgewiesen, saures Natriumplumbat

$$Na\,H\,Pb\,O_3 + 3\,H_2\,O$$

unter Abspaltung von Na O H entsteht, wird dann rot (auch diese rote Verbindung ist noch eine Natronverbindung), darauf mifsfarben und schliefslich scheidet sich braunes Bleisuperoxyd ab. Wurde aber mit Wasser gekocht, so schied sich sofort alles Blei als $Pb\,O_2$ ab, in dem Filtrat war kein Blei, wohl aber Na O H nachweisbar.

In analoger Weise zersetzten verdünnte Säuren, z. B. verdünnte $H_2\,SO_4$, $H\,NO_3$, $C_2\,H_4\,O_2$ die Verbindung unter Abscheidung von $Pb\,O_2$. Im Filtrate war in keinem Falle nach baldigem Abfiltrieren Blei nachweisbar. Beim Uebergiefsen mit Salzsäure schied sich Chlorblei ab unter Entwickelung von Chlor. Mit konz. Schwefelsäure zusammengebracht, zeigte das Natriumplumbat Sauerstoffentwickelung unter Bildung von Bleisulfat.

Zur quantitativen Analyse wurde das Natriumplumbat in einer Silberschale dargestellt. Das Blei wurde durch Digerieren mit konz. Schwefelsäure und Aufnehmen mit Wasser und Alkohol als $Pb\,SO_4$, das Natrium in der Weise bestimmt, dafs mit titrierter Essigsäure erwärmt und in der von $Pb\,O_2$ abpipettierten Flüssigkeit der Ueberschufs an Essigsäure mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zurücktitriert wurde. Das Krystallwasser konnte nur aus der Differenz berechnet werden.

I. Präparat.

I.	0,6288	= 0,5100	$Pb\,SO_4$	= 55,41 Pb	= 63,97 $Pb\,O_2$
II.	0,504	= 0,4092	„	= 55,46 Pb	= 64,03 $Pb\,O_2$
I.	0,9732	= 0,13754	Na	= 14,13 Na	= 19,05 $Na_2\,O$
II.	1,0364	= 0,14536	Na	= 14,02 Na	= 18,9 $Na_2\,O$

II. Präparat

I.	0,6767	= 0,5378	$Pb\,SO_4$	= 54,29	Proz. Pb	= 62,68 $Pb\,O_2$
II.	0,7108	= 0,5631	„	= 54,12	„ Pb	= 62,48 $Pb\,O_2$
I.	1,2228	= 0,17342	Na	= 14,18	„ Na	= 19,11 $Na_2\,O$
II.	0,6536	= 0,09315	Na	= 14,25	„ Na	= 19,20 $Na_2\,O$

Berechnet f. $Na_2PbO_3 + 4H_2O$
64,07 Proz. $PbO_2 = 55,5$ Pb
16,62 Proz. $Na_2O = 12,33$ Na
19,20 H_2O

Das Präparat I und II waren gesondert dargestellt worden.

Wie schon oben erwähnt, wurde durch Einwirkung von Wasser auf Natriummetaplumbat unter Abspaltung von NaOH das gelbe Saure-Natriummetaplumbat $NaHPbO_3 + 3H_2O$ erhalten. Fremy und Seidel erwähnen flüchtig dieselbe Veränderung von Na_2PbO_3 durch Wasser, ohne jedoch den gebildeten Körper näher zu untersuchen. Das saure Natriumplumbat wurde in derselben Weise ausgewaschen und analysiert, wie das neutrale Salz.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $NaHPbO_3 + 3H_2O$
Pb	61,44 Proz.	61,36 Proz.	62,16
Na	7,10	7,30	6,91
H_2O	—	—	16,22

Zum Schlufs möchte ich noch Einiges über das Aufschliefsen von Pyriten mit Natriumsuperoxyd erwähnen. Clark[1]) erhitzt die Pyrite mit reinem Na_2O_2 in einem Platin- oder Nickeltiegel auf kleiner Flamme. Hempel[2]) empfiehlt dem Na_2O_2 die Hälfte Soda zuzumischen, um die Wirkung des Na_2O_2 abzuschwächen. Ich stellte Versuche in der Hinsicht schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahres an. Ich gelangte zu guten Resultaten, wenn ich den fraglichen Pyrit mit der 6fachen Menge Na_2O_2 und derselben Menge wasserfreier Soda mischte und eine viertel Stunde erhitzte. Ohne jedes Spritzen gehen die Sulfide vollkommen in Sulfate über. Diese Methode ist mit Erfolg vielfach im hiesigen Laboratorium angewendet worden. Ein Uebelstand ist nur der, dafs Nickeltiegel sowohl als Platintiegel, und in noch viel höherem Mafse Silbertiegel angegriffen werden. Ein Platintiegel verlor bei jeder Operation 0,05—0,1 g an Gewicht.

Versuche mit dem Natriumsuperoxyd werden noch fortgesetzt.

Breslau, im Februar 1894.

[1]) Journ. chem. Soc. 1893, 1, 1079—1083.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 25 Ref. 918.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität zu Breslau.

Ueber Natriumsuperoxyd und seine Anwendung in der Analyse.

Von Oskar Kafsner.

(Eingegangen den 21. März 1894.)

In der Sitzung der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur am 6. Dezember 1893 zeigte Herr Geheimrat Professer Dr. Poleck in einer Anzahl von, zum Teil bereits von Professor Victor Meyer angestellten Versuchen, die grofse Reaktionsfähigkeit des Natriumsuperoxyds, das aus der chemischen Fabrik von de Haen in Hannover bezogen war. Auf seine Veranlassung habe ich das Verhalten dieses hochinteressanten Körpers weiter verfolgt und seine Einwirkung auf eine Reihe von Metallsalzen studiert, wobei ich zu folgenden Resultaten gelangt bin.

Im Allgemeinen zeigt das Natriumsuperoxyd dieselben Eigenschaften wie Wasserstoff- und Baryumsuperoxyd, nur mit dem Unterschiede, dafs die Reaktionen hier bedeutend energischer verlaufen:

Bringt man Natriumsuperoxyd mit Wasser zusammen, so löst es sich wie bereits bekannt, unter lebhafter Sauerstoffentwicklung zu Natriumhydroxyd auf. Dabei konnte von mir die Bildung von Ozon durch Bläuung von Guajacpapier, das mit stark verdünnter Kupfersulfat-Lösung befeuchtet war, nachgewiesen werden. Ferner wurde auch Jodkaliumstärkepapier gebläut und Bleiacetatpapier gebräunt. Auf die Bildung von Ozon dürfte wohl auch die starke Oxydationsfähigkeit des Natriumsuperoxyds zum Teil zurückzuführen sein.

Ich prüfte zunächst sein Verhalten zur Chrom- und Eisengruppe.

Aus einer Lösung von Chromalaun wird durch einen allmäligen Zusatz von Natriumsuperoxyd zuerst Chromhydroxyd gefällt, welches bei weiterer Einwirkung von Natriumsuperoxyd sofort zu Chromsäure resp. chromsaurem Natrium oxydiert wird.

Häussermann[1]) hat bei einer Temperatur von 10^0 eine braune Flüssigkeit erhalten, aus der sich braunrote Krystalle von

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 48, 70—72.

überchromsaurem Natrium $Na_6 Cr_2 O_{15} + 28 H_2O$ ausschieden. Dasselbe wird jedoch durch heifses Wasser sehr leicht zerlegt.

Aus einer Lösung von Chromsäure scheidet Natriumsuperoxyd zunächst auch Chromhydroxyd ab, dieses wird aber bei weiterer Einwirkung ebenfalls in chromsaures Natrium übergeführt.

Fügt man zu der chromsauren Natrium-Lösung noch etwas Natriumsuperoxyd und überschichtet mit Aether, so entsteht auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, ebenso wie durch Wasserstoffsuperoxyd, sofort eine tiefblaue Färbung, die in den Aether übergeht.

Bezüglich des Verhaltens gegen Uranlösung fand ich, dafs, während Natronlauge aus einer Uranylnitrat-Lösung einen gelben Niederschlag von Natriumuranat $Na_2 U_2 O_7$ fällt, der sowohl in Wasser, wie auch im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist, mit Natriumsuperoxyd zwar zunächst ebenfalls ein Niederschlag entstand, der sich aber bei weiterer Einwirkung mit gelber Farbe löste. Versetzt man diese Lösung mit Alkohol, so fällt ein gelber Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Er unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Natriumuranat durch seine Löslichkeit in Wasser und durch seine Krystallisationsfähigkeit. Ferner entwickelt er mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, während dies das gewöhnliche Uranat nicht thut, es ist also hier das Natriumperuranat $Na_4U_2O_8 + 8 H_2O$ entstanden, welches man auch durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten kann, auf welche Weise es von T. Fairley[1]) dargestellt worden ist.

Wird die durch Natriumsuperoxyd entstandene gelbe Lösung dieses Salzes vor dem Zusatz von Alkohol kurze Zeit erwärmt, so nimmt sie eine weinrote Färbung an. Versetzt man nun diese Lösung mit Alkohol, so scheidet sich zunächst ein rotes Oel ab, das später krystallinisch wird. Es ist dies nach Fairley ein gemischtes Peruranat,

$$U_2 O_8 < \begin{matrix} U O_2 \\ Na_2 \end{matrix},$$

welches aus dem obigen, wahrscheinlich durch Abgabe von Sauer-

[1]) Journ. chem. Soc. t. I, p. 187 oder Dictionaire de chimie, Supplem. t. II, p. 1629.

stoff entstanden ist. Der Vorgang liefse sich vielleicht durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,(U_2O_8Na_4 + 8\,H_2O) = U_2O_8{<}{}^{U_2O_2}_{Na_2} + 6\,NaOH + 13\,H_2O + 3\,O$$

Es bildet rote Krystallnadeln, die sich im Wasser lösen und mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln. Beide Peruranate nehmen aus der Luft Kohlensäure auf und verlieren Sauerstoff. Wird dagegen obige weinrote Lösung längere Zeit erhitzt, so scheidet sich das in Wasser unlöliche Natriumuranat aus.

Ein etwas anderes Verhalten als Chrom zeigt dagegen Mangan.

Versetzt man eine Lösung von Mangansulfat mit Natriumsuperoxyd, so entsteht sofort ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat. Dasselbe konnte auch durch einen gröfseren Zusatz von Natriumsuperoxyd und durch längeres Kochen nicht in mangansaures Natrium übergeführt werden. In Folge dessen wird auch Kaliumpermanganat-Lösung nur reduziert, das Reduktionsprodukt dagegen nicht wieder oxydiert.

Was das Verhalten von Natriumsuperoxyd gegen Eisen und dessen Salze betrifft, so schliefst es sich dem von Mangan eng an.

Aus einer Eisenoxydsalzlösung wird durch Natriumsuperoxyd Eisenhydroxyd gefällt, dasselbe geschieht auch bei den Eisenoxydulsalzen, indem das ausgeschiedene Hydroxydul sofort in Hydroxyd übergeführt wird. Eine Oxydation zu Eisensäure, resp. eisensaurem Natrium findet nicht statt, ebensowenig wie bei Mangan. Dagegen kann eisensaures Natrium durch Natriumsuperoxyd in wässeriger Lösung reduziert werden. Wie dies auch Spüller und Kallmann[1]) bestätigen.

Auf Grund dieses verschiedenartigen Verhaltens von Chrom, Mangan und Eisen zu Natriumsuperoxyd versuchte ich das Chrom von Mangan und Eisen auf nassem Wege in nachstehender Weise zu trennen.

Bereits früher hat W. Hempel[2]) nachgewiesen, dafs Chrom, Mangan und Wolfram zu den betreffenden Säuren oxydiert werden, Titaneisen und schwefelhaltige Mineralien rasch aufzuschliefsen sind, wenn man diese mit Natriumsuperoxyd, das mit der

---

1) Chem. Ztg. 17, pg. 1207.

2) Zeitschr, f. anorgan. Chemie 3, 193—194.

Hälfte seines Gewichtes an Natriumcarbonat gemengt ist, kurze Zeit glüht.

J. Clark[3]) benützte zum Aufschliefsen von Blenden, Pyriten, Chromerzen und chromhaltigen Legierungen nur Natriumsuperoxyd, indem er das betreffende Gemisch in einem Platin- oder Nickel-Tiegel bis zur Rotglut erhitzte und event. den Rückstand der Schmelze nochmals mit Natriumsuperoxyd glühte.

Nachträglich beschäftigten sich auch J. Spüller und S. Kallmann[4]) mit der Chrombestimmung im Ferrochrom, Chromstahl und Chromeisenstein, indem sie diese mit einem Gemisch von Natriumsuperoxyd und Aetznatron in einer Silberschale schmolzen und alsdann das Chrom nach dem Ausfällen von Eisen und Mangan mafsanalytisch nach der Methode von Schwarz bestimmten.

Ferner erwähnt J. Clark in seiner obigen Arbeit die Trennung des Chroms von Mangan und Eisen auf nassem Wege, giebt aber dafür keine näheren Verhältnisse, noch Resultate an, er behauptet vielmehr, dafs die Resultate im Allgemeinen zu niedrig ausfallen, besonders wenn das Eisen zweimal gefällt wird.

Auf Grund meiner Beobachtungen hielt ich jedoch die Trennung für durchführbar und verfuhr auf nachstehende Weise, wobei ich zu günstigen Resultaten gelangte.

Ich löste krystallisierten Chromalaun und Mangansulfat in einem ziemlich hohen Becherglase auf, um einen Verlust durch etwaiges Herauspritzen zu vermeiden, und setzte in kleinen Portionen Natriumsuperoxyd hinzu, indem ich jedesmal das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckte. Hierauf erwärmte ich längere Zeit und liefs den Niederschlag absetzen, was übrigens sehr rasch geschieht. Derselbe wurde mehreremal durch Dekantieren mittelst heifsen Wassers und hierauf noch auf dem Filter gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde er durch Glühen in Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 übergeführt und als solches gewogen.

Im Filtrat hatte ich das Chrom als chromsaures Natrium in Lösung. Diese wurde zunächst etwas eingedampft, mittelst Chlorwasserstoffsäure und Alkohol durch Erwärmen reduziert, und das Chrom nach dem Verjagen des Alkohols mit Ammoniak als Hydroxyd

[3]) Journ. chem. Soc. 1893, 1, 1079—1083.
[4]) Chem. Ztg. 17, 880. 1207 u. 1360.

gefällt. Dasselbe wurde, um es von anhaftendem Chlornatrium völlig zu befreien, nochmals gefällt und nach dem Glühen als Chromoxyd Cr_2O_3 gewogen. Ich erhielt folgendes Resultat:

0,2334 g $(MnSO_4 + 5\,H_2O)$ gaben 0,074 Mn_3O_4 = 0,2333 $MnSO_4 + 5\,H_2O$ = 99,96 Proz. wiedergefunden.

0,6552 g $(Cr_2K_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O)$ gaben 0,1002 Cr_2O_3 = 0,6544 $Cr_2K_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$ = 99,87 Proz. wiedergefunden.

Die Trennung ist auf diese Weise eine sehr einfache und hat man nicht erst nötig, nach vorangegangener Fällung, die etwas zeitraubende Schmelze vorzunehmen und aus der alkalischen Lösung zunächst durch Reduktion mittelst Alkohols das Mangan und dann aus der sauren Lösung auf gleiche Weise das Chrom auszufällen.

Bei der Trennung von Eisen und Chrom ist es vollkommen gleich, ob man ein Eisenoxydul- oder ein Eisenoxydsalz benützt. Man hat nicht erst nötig mit Salpetersäure zu oxydieren, sondern kann direkt die Lösung mit Natriumsuperoxyd behandeln.

Zu dieser Bestimmung löste ich Ferroammonsulfat (Mohr'sches Salz) und Chromalaun auf und setzte unter den oben angegebenen Vorsichtsmaſsregeln Natriumsuperoxyd in kleinen Portionen zu. Hierauf erwärmte ich kurze Zeit und wusch zunächst durch mehrmaliges Dekantieren mit heiſsem Wasser den Niederschlag von Eisenhydroxyd völlig aus. Dasselbe löste ich, um es von Alkali zu befreien, in Chlorwasserstoffsäure auf und fällte nochmals mit Ammoniak. Nach dem Trocknen und Glühen im Gebläse wurde es als Fe_2O_3 gewogen. Im Filtrat wurde das Chrom, wie oben angegeben, bestimmt. Ich erhielt folgendes Resultat:

0,5856 g $(Cr_2K_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O)$ gaben 0,0896 Cr_2O = 0,5851 $(Cr_2K_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O)$ = 99,93 Proz. wiedergefunden.

0,5882 g $(Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 + 6\,H_2O)$ gaben 0,1198 Fe_2O_3 = 0,5871 $(Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 + 6\,H_2O)$ = 99,81 Proz. wiedergefunden.

Zu erwähnen wäre, daſs man sich bei diesen beiden Trennungen zuvor zu überzeugen hat, ob etwa das Natriumsuperoxyd Thonerde enthält, alsdann müſste dieselbe aus der chromsauren Natriumlösung durch Kochen mittelst Chlorammonium ausgefällt und dann erst die Reduktion des Chroms vorgenommen werden. Bei dem mir vorliegenden Präparat konnte ich Thonerde nicht nachweisen. Auſserdem lieſse sich auch bei Gegenwart von Thonerde die von F. Spüller und S. Kallmann angewandte Methode von

Schwarz[1]) (mittelst Ferroammonsulfat und Kaliumpermanganat) zur mafsanalytischen Bestimmung von Chrom recht gut verwenden.

Ferner ist Natriumsuperoxyd sehr geeignet zum qualitativen Nachweis resp. Trennung von Eisen, Mangan und Chrom. Um den Niederschlag der dritten Gruppe auf diese Metalle zu prüfen, mufs man zwei Schmelzen ausführen, beziehungsweise, wenn die erste derselben die grüne Manganschmelze liefert, mufs dieses erst durch Chlorammonium und Ammoniak herausgeschafft werden, um alsdann das Chrom in einer zweiten Schmelze nachweisen zu können. Dies hat man bei Anwendung von Natriumsuperoxyd nicht nötig. Man behandelt damit den mit Wasser angerührten Niederschlag und filtriert ab. Im Filtrat ist das Chrom als chromsaures Natrium vorhanden und kann, wie oben angegeben, weiter nachgewiesen werden, im Rückstand dagegen befinden sich Eisen und Mangan. Dieselben werden mittelst Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt, es fällt jetzt nur Eisen, während Mangan in Lösung bleibt. Oder man schmilzt den Rückstand mit Natriumcarbonat und Salpeter, und erhält die grüne Mangan-Schmelze.

Zu dieser Schmelze läfst sich auch Natriumsuperoxyd verwenden und ist die Oxydation in kürzester Zeit beendet. Beim Auflösen in Wasser geht das Natriummanganat leicht in Permanganat über, doch hat man sich vor einem allzugrofsen Ueberschufs an Natriumsuperoxyd zu hüten, da dieses sonst das Manganat beim Auflösen sofort reduzieren würde.

Gegen Ferricyankalium verhält sich Natriumsuperoxyd genau so wie Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd, es wird dasselbe in Ferrocyankalium übergeführt, jedoch verläuft die Reaktion bei Anwendung von Natriumsuperoxyd bedeutend energischer. Zum Beweis für die Reduktion löste ich Ferricyankalium auf, setzte Natriumsuperoxyd hinzu und erhielt nach dem Ansäuern auf Zusatz von Eisenchlorid einen blauen Niederschlag von Berlinerblau. Professor Dr. Georg Kafsner[1]) hat seiner Zeit als Assistent am hiesigen Institut nachgewiesen, dafs die Reduktion bei Anwendung von

---

[1]) Chem.-Ztg. 17, 1207.

[1]) Archiv der Pharmacie 228 (1890) pag. 183 und 432

Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$Fe_2\,(CN)_{12}\,K_6 + H^2O^2 + 2\,KOH = 2\,Fe\,(CN)_6\,K_4 + 2\,2\,H_2O\,H_2O + O_2$$

$$Fe_2\,(CN)_{12}\,K_6 + BaO_2 = \begin{matrix} Fe\,(CN)_6 /\!\!/\!\!/ \,K_3 \\ \qquad > Ba + O_2 \\ Fe\,(CN)_6 \backslash\!\backslash\!\backslash \,K_3 \end{matrix}$$

Diese Gleichung dürfte wohl auch auf die Reaktion des Natriumsuperoxyds Anwendung finden.

$$Fe_2\,(CN)_{12}\,K_6 + Na_2\,O_2 = 2\,Fe\,(CN)_6\,K_3\,Na + O_2$$

Ich benutzte nun dieses Verhalten zur mafsanalytischen Bestimmung von Ferricyankalium.

Alle bis jetzt angegebenen Methoden, welche zum gröfsten Teil ebenfalls auf der Reduktion von Ferri in Ferrocyankalium und dessen Titrierung mit Kaliumpermanganat beruhen, sind teils, wie Professor Kafsner angiebt, nicht ganz verläfslich, oder doch mindestens sehr zeitraubend. Die von demselben seiner Zeit angegebene Methode (Reduktion mit Wasserstoffsuperoxyd) ist wohl unbestritten die beste, doch läfst sich das Wasserstoffsuperoxyd durch Natriumsuperoxyd ersetzen und ist auch hier der Verlauf der Reaktion ein schnellerer.

Das abgewogene Ferricyankalium wird in einem Becherglase in circa 100 ccm Wasser aufgelöst und eine kleine Menge Natriumsuperoxyd hinzugefügt, wobei die Flüssigkeit sich sofort entfärbt. Nach der Berechnung reduziert 1 g Natriumsuperxoyd circa 8 g Ferricyankalium, und da man bekanntlich nur gegen 0,5 g Ferricyankalium abwägt, würden schon 0,06 g reines Natriumsuperoxyd zur Reduktion genügen. Man erwärmt so lange, bis das Natriumsuperoxyd sich vollkommen gelöst und das Schäumen aufgehört hat. Alsdann wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und mit Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Als Resultate erhielt ich 99,83 Proz. und 99,99 Proz. Ferricyankalium.

Beim Ansäuern zeigt sich eine ganz schwache grüne Färbung von Berlinerblau, dessen Bildung auf den Eisengehalt im Natriumsuperoxyd zurückzuführen ist. Da aber das Eisen im Natriumsuperoxyd als Oxyd vorhanden ist und die an dasselbe gebundene Menge Ferrocyan durch Kaliumpermanganat-Lösung ebenfalls in Ferricyan übergeführt wird, so wird durch den nebenbei sehr geringen Eisengehalt des Natriumsuperoxyds die Methode nicht beeinträchtigt.

Was Kobalt und Nickel anbetrifft, so wirkt das Natriumsuperoxyd oxydierend nur bei Kobalt ein. Aus einer Kobaltonitrat-Lösung wird durch Natriumsuperoxyd nicht wie durch Natronlauge blaues Kobaltohydroxyd gefällt, sondern es scheidet sich schwarzes Kobaltioxyd (Sesquioxyd) aus, das mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt. Aus Nickelsulfat-Lösung wird grünes Nickelhydroxydul gefällt, das auch durch einen gröfseren Ueberschufs von Natriumsuperoxyd nicht in schwarzes Sesquioxyd übergeführt werden konnte. Aus den Lösungen von Kobaltcyanür und Nickelcyanür in überschüssigem Cyankalium wird durch Natriumsuperoxyd weder Kobalt noch Nickel gefällt.

Verhalten von Natriumsuperoxyd gegen die Edelmetalle.

Was das Verhalten von Natriumsuperoxyd gegen die Edelmetalle betrifft, so lehnt sich dasselbe eng an das von Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd an. Die Einwirkung des letzteren untersuchte seiner Zeit W. Kwasnik[1]) im hiesigen Institut.

Aus Quecksilbersalzen wird durch Natriumsuperoxyd metallisches Quecksilber ausgeschieden.

Ebenso werden Silbersalze zu metallischem Silber reduziert. Sogar Chlorsilber wird, mit etwas Wasser angerührt, durch Zusatz von Natriumsuperoxyd in kürzester Zeit zu metallischem Silber reduziert und würde dieses Verhalten zur Darstellung von reinem metallischen Silber resp. Silber-Präparaten sehr geeignet sein. Dagegen wird metallisches Silber, wenn es mit Natriumsuperoxyd an feuchter Luft einige Zeit liegt, geschwärzt und dürfte diese Eigenschaft wohl auf der Bildung von Ozon beruhen.

Aus Goldsalzlösungen wird durch Natriumsuperoxyd metallisches Gold als braunes Pulver abgeschieden. Wendet man verdünnte Goldlösungen an und setzt das Natriumsuperoxyd in ganz kleinen Mengen allmählich zu, so nimmt die Lösung zunächst einen blauen Farbenton an und das Gold wird in Form eines glänzenden Spiegels an den Gefäfswänden abgeschieden, wie dies auch bei Baryumsuperoxyd und Oxalsäure der Fall ist.

Gegen Platinchlorid verhält sich Natriumsuperoxyd ebenso wie Baryumsuperoxyd. Ich versetzte zunächst eine Lösung von Platin-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1892, p. 67.

chlorid, wie sie in den Laboratorien gebräuchlich ist und die Verbindung $PtCl_4 . 2\,HCl$ enthält, mit Natriumsuperoxyd. Es fand hier keine Reduktion statt, sondern es bildete sich nur das Natriumdoppelsalz $PtCl_4 . 2\,NaCl$, welches, wie auch die übrigen Platindoppelsalze der Alkalien und alkalischen Erden, nicht durch Natriumsuperoxyd reduziert wird. Versetzt man jedoch obige Platinchloridlösung erst mit der entsprechenden Menge Silbernitrat, so scheidet sich ein Gemisch von Platinchlorid-Chlorsilber $PtCl_4 . 2\,AgCl$ und von Chlorsilber aus, während gleichzeitig eine gelbrote, silberfreie Lösung von $PtCl_4$ entsteht. Ich gab zu dieser Lösung etwas Natriumsuperoxyd, sie entfärbte sich unter Abscheidung von schwarzen Flocken, die sich als metallisches Platin erwiesen. Ebenso wurde der Niederschlag, aus Platinchlorid-Chlorsilber und Chlorsilber bestehend, mit Wasser angerührt, durch Natriumsuperoxyd zu metallischem Platin und Silber reduziert. Ich behandelte diese zunächst, um das Silber zu trennen, mit Salpetersäure und löste hierauf das zurückbleibende Platin in Königswasser auf und erhielt wieder die gelbe Lösung von Platinchlorid. [1]

Aehnlich wie Platin verhält sich Palladium. Ich liefs zunächst auf eine Palladiumchlorürlösung Natriumsuperoxyd einwirken, es fand hier ebenso wenig wie beim Platinchlorid eine Reduktion statt, indem sich ebenfalls ein Doppelsalz bildete. Doch hatte hier aufserdem eine Oxydation stattgefunden, indem sich das Palladiumchlorür in Palladiumchlorid verwandelte. Fügt man nämlich zu dem mit Natriumsuperoxyd behandelten Palladiumchlorür Jodkaliumlösung hinzu, so entsteht kein Niederschlag, während sich sofort schwarzes Palladiumjodür ausscheidet, wenn man zu diesem Gemisch noch einen Tropfen reiner Palladiumchlorürlösung hinzugiebt. Behandelt man jedoch die Palladiumchlorürlösung zuvor mit Silbernitrat, so wird auch hier wie beim Platin metallisches Palladium durch Natriumsuperoxyd ausgeschieden.

Verhalten von Natriumsuperoxyd gegen die Sulfide von Antimon, Zinn und Arsen.

Verhalten gegen Antimonsulfid. Wenn man zu frisch gefälltem, mit wenig Wasser angerührtem Antimonsulfid Na-

[1]) Vergl. Kwasnik. l. c.

triumsuperoxyd hinzufügt, so verschwindet sofort die orangerote Färbung des Sulfids, und es entsteht eine trübe Lösung, indem das Antimonsulfid zu schwefelsaurem und antimonsaurem Natrium oxydiert wird. Das letztere scheidet sich bei längerem Kochen und nachträglichem Verdünnen mit Alkohol bis auf kaum nachweisbare Spuren ab. Der Niederschlag gab nach völligem Auswaschen die Natriumflamme und schied in Weinsäure und Chlorwasserstoffsäure gelöst aus einer Jodkaliumlösung Jod ab, mit Schwefelwasserstoff gab er eine orangerote Fällung, wodurch er als antimonsaures Natrium identifiziert war.

Bei einem zweiten Versuch dagegen, bei dem ich die Flüssigkeit nur schwach erwärmt und zum Verdünnen keinen Alkohol verwandt hatte, konnte im Filtrat Antimon noch deutlich nachgewiesen werden. Es ist somit längeres Kochen der konzentrierten Lösung und beim Verdünnen ein Zusatz von Alkohol erforderlich, um alles Antimon bis auf kaum nachweisbare Spuren auszufällen.

Bei einem anderen Versuche brachte ich die Flüssigkeit nach erfolgter Oxydation mit dem Niederschlage, ohne erst zu verdünnen in eine Silberschale, dampfte zur Trockne ein und schmolz den Rückstand einige Zeit. Die Schmelze nahm ich mit Wasser und Alkohol auf und filtrierte. Diesmal konnte auf keine Weise Antimon im Filtrat nachgewiesen werden, selbst nicht im Marsh'schen Apparat.

Bestimmung von Antimon. Zum Beweise führte ich folgende quantitative Bestimmung aus. Brechweinstein wurde in Wasser und Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und mit Natriumsuperoxyd, wie oben angegeben, behandelt. Ich bediente mich hierbei der Schmelze. Das abfiltrierte pyroantimonsaure Natrium wurde zur weiteren Bestimmung in Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure wieder gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Sulfid mit rauchender Salpetersäure oxydiert, um es durch Glühen in antimonsaures Antimonyl Sb_2O_4 überzuführen, und als solches zu wägen.

0,3552 g Brechweinstein gaben 0,1622 g Sb_2O_4 = 0,3545 g Brechweinstein = 99,80% wiedergefunden.

Hierdurch ist der Beweis völlig erbracht, dafs Antimon auf oben angeführte Weise quantitativ abgeschieden werden kann, und wird

dies wohl hauptsächlich dadurch begünstigt, daſs die Flüssigkeit stark alkalisch ist, da antimonsaures Natrium in reinem Wasser sich etwas löst. Doch ist zur Abscheidung des antimonsauren Natriums behufs quantitativer Bestimmung das Schmelzen im Silbertiegel stets vorzuziehen, während zum qualitativen Nachweis ein Kochen der Lösung vollkommen genügt.

Verhalten gegen Schwefel-Zinn. Hierauf prüfte ich das Verhalten von Natriumsuperoxyd gegen Zinnsulfid und Zinnsulfür. Ich rührte Zinnsulfid mit wenig kaltem Wasser an und setzte Natriumsuperoxyd hinzu, es entstand sofort unter Entfärbung eine klare Lösung. Ebenso verhielt sich Zinnsulfür. Die Lösung gab beim Ansäuern keinen gefärbten Niederschlag, es war somit weder Zinnsulfid, noch Zinnsulfür mehr vorhanden, dagegen schied sich aus der angesäuerten Flüssigkeit ein weiſser Niederschlag ab, die Zinnsäure. Dieselbe löste sich sowohl in Natronlauge, als auch in Chlorwasserstoffsäure auf und gab mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid. Nach dem Abfiltrieren der Zinnsäure konnte im Filtrat Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Es war also auch hier das Zinn in zinnsaures und der Schwefel in schwefelsaures Natrium übergeführt worden, nebenbei enthielt die Lösung noch Natronlauge. Beim Erwärmen dieser alkalischen Lösnug entstand, wie vorauszusehen war, kein Niederschlag.

Beim Ansäuren der Lösung mit Schwefelsäure schied sich beim Kochen das Zinn als Zinnsäure vollkommen ab. Einen anderen Teil der Lösung säuerte ich ebenfalls zunächst mit Schwefelsäure schwach an und löste die sich ausscheidende Zinnsäure durch einige Tropfen Natronlauge wieder auf. In die Flüssigkeit leitete ich nun Kohlensäure ein, bis die Zinnsäure sich eben auszuscheiden begann, was durch nachträgliches Erwärmen noch vollkommen bewirkt wurde. Auch ein Zusatz von Chlorammonium begünstigt die Fällung. Ferner scheidet sich auch aus einer mit Schwefelsäure genau neutralisierten Lösung Zinnsäure beim Erwärmen ab. Das zinnsaure Natrium spaltet sich dabei in Natronlauge und freie Zinnsäure. Es wurde dies auf folgende Weise bewiesen. Ich setzte zu der alkalischen Flüssigkeit zunächst Phenolphtaleïn und hierauf verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung. Beim Erwärmen schied sich Zinnsäure aus und in dem Maſse, wie dies geschah, färbte sich die Flüssig-

keit immer röter. Hierdurch erklärt sich auch, warum Chlorammonium die Abscheidung der Zinnsäure begünstigt, indem sich hierbei Chlornatrium und Ammoniak bildet. Aufserdem ist vielleicht auch das in der Lösung reichlich vorhandene schwefelsaure Natrium nicht ohne Einflufs auf die Fällung der Zinnsäure.

Bestimmung von Zinn. Zur quantitativen Bestimmung des Zinns löste ich metallisches Zinn in Chlorwasserstoffsäure auf und fällte mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wurde, wie oben angegeben, mit Natriumsuperoxyd behandelt. Hierauf verdünnte ich, säuerte mit Schwefelsäure schwach an und erwärmte längere Zeit, um die Zinnsäure vollkommen abzuscheiden. Sie ballt sich rasch zusammen und läfst sich gut abfiltrieren. Nach dem Trocknen wurde sie unter Zusatz von kohlensaurem Ammon im Gebläse geglüht und nachstehendes Resultat erhalten:

0,2352 g Zinn gaben 0,2974 $Sn\,O_2$ = 0,2338 Zinn = 99,82 Proz. wiedergefunden.

Bei einer zweiten Analyse verfuhr ich wie oben, nur mit dem Unterschiede, dafs ich die beim Ansäuern mit Schwefelsäure sich ausscheidende Zinnsäure zunächst in etwas Natronlauge löste, dann Kohlensäure einleitete, bis die Flüssigkeit sich eben trübte und nach Zusatz von Chlorammonium längere Zeit kochte. Der Niederschlag wurde wie oben behandelt.

0,3545 g met. Zinn gaben 0,4486 $Sn\,O_2$ = 0,3527 Zinn = 99,77 Proz. wiedergefunden.

Aus den beiden Resultaten geht hervor, dafs sich Zinn auf obige Weise leicht bestimmen läfst.

Verhalten gegen Schwefel-Arsen. Ebenso wie die beiden vorhergehenden Sulfide wird auch frisch gefälltes Schwefelarsen durch Natriumsuperoxyd oxydiert, es bildet sich schwefelsaures und arsensaures Natrium. Der quantitative Beweis hierfür folgt weiter unten.

Trennung von Antimon, Zinn und Arsen. Auf Grund dieser Resultate versuchte ich die Trennung von Antimon, Zinn und Arsen, die sowohl qualitativ wie quantitativ glatt und rasch verläuft.

Nur bei der Trennung von Zinn und Arsen stellte sich eine kleine Schwierigkeit ein. Ich fällte das Zinn durch Ansäuern mit

Schwefelsäure. Die ausgefällte Zinnsäure wurde nach dem Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure gelöst und auf Arsen geprüft. Es konnten mittelst des Marsh'schen Apparates deutliche Spuren von Arsen nachgewiesen werden. Es war also, wie zu erwarten stand, aus der angesäuerten Lösung arsensaures Zinnoxyd mit ausgefallen. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, löste ich zunächst die beim Ansäuern sich auscheidende Zinnsäure in etwas Natronlauge wieder auf und fällte sie durch Kohlensäure und Chlorammonium. In der auf solche Weise abgeschiedenen Zinnsäure konnte auch im Marshschen Apparat kein Arsen nachgewiesen werden. Ist dagegen Arsen nicht vorhanden, so kann das Zinn durch Schwefelsäure allein ausgefällt werden.

Zur quantitativen Bestimmung löste ich Brechweinstein, metallisches Zinn und Arsentrioxyd in Chlorwasserstoffsäure auf und fällte mit Schwefelwasserstoff. Die Sulfide rührte ich mit ca. 30 ccm kalten Wassers in einem hohen Becherglase an (hat man die Sulfide etwa in Schwefelammonium gelöst, so mufs man dasselbe zunächst vollkommen verjagen und dann erst mit Wasser anrühren oder besser man fällt die Sulfide nochmals aus und fügte Natriumsuperoxyd in ganz kleinen Portionen hinzu, bis die Sulfide vollkommen oxydiert waren. Ich überzeugte mich davon, indem ich eine Probe mit verdünnter Schwefelsäure versetzte und keinen gefärbten Niederschlag mehr erhielt. Die abgenommene Probe gab ich zur übrigen Flüssigkeit wieder zurück. Hierauf brachte ich dieselbe mit dem ausgeschiedenen antimonsauren Natrium in einen Silbertiegel, dampfte ein und schmolz eine Zeit lang. Die Schmelze nahm ich mit Wasser und einem Drittel Alkohol auf und filtrierte vom ungelöst bleibenden pyroantimonsauren Natrium ab. Es wurde als antimonsaures Antimonyl gewogen.

Nach dem Verjagen des Alkohols säuerte ich das Filtrat mit Schwefelsäure schwach an, löste die ausgeschiedene Zinnsäure in gerade genügender Menge Natronlauge auf und leitete Kohlensäure bis zur entstehenden Trübung ein. Nach Zusatz von Chlorammonium kochte ich eine halbe Stunde und liefs 24 Stunden absetzen. Das auf diese Weise ausgeschiedene Zinn wurde als Zinnoxyd gewogen.

Zum zweiten Filtrat setzte ich etwas Ammoniak und Magnesia-Mischung, liefs 48 Stunden kalt absetzen und wusch den Nieder-

schlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia mit einer Mischung von 3 Teilen Wasser und 1 Teil Ammoniak aus, bis das Filtrat mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt, kein Opalisieren mehr zeigte. Hierauf wurde der Niederschlag durch Glühen in pyroarsensaure Magnesia übergeführt und gewogen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Analyse I.

0,1252 Brechweinstein gaben 0,0572 Sb_2O_4 = 0,12503 Brechweinstein = 99,86 Proz. wiedergefunden

0,3554 Zinn gaben 0,4516 SnO_2 = 0,3551 Zinn = 99,91 Proz. wiedergefunden.

0,1232 Arsentrioxyd gaben 0,1924 $Mg_2As_2O_7$ = 0,1229 Arsentrioxyd = 99,75 Proz. wiedergefunden.

Analyse II.

0,4114 Brechweinstein gaben 0,1876 Sb_2O_4 = 0,41007 Brechweinstein = 99,67 Proz. wiedergefunden.

0,1136 Zinn gaben 0,1440 SnO_2 = 0,11320 Zinn = 99,64 Proz. wiedergefunden.

0,1254 Arsentrioxyd gaben 0,1959 $Mg_2As_2O_7$ = 0,12519 Arsentrioxyd = 99,83 Proz. wiedergefunden.

Aus obigen Resultaten ist der glatte Verlauf der Trennung ersichtlich. Diese hat vor anderen Trennungen in erster Linie den Vorteil, daſs die Oxydation der Sulfide in der kürzesten Zeit ($^1/_2$—$1^1/_2$ Minuten) beendet ist, während sie durch rauchende Salpetersäure bedeutend längere Zeit in Anspruch nimmt. Ferner bleibt bei der bis jetzt allgemein angewandten Meyer'schen Bestimmungsmethode infolge des Schmelzens mit Natronsalpeter und Natroncarbonat das Zinn beim Antimon und muſs von diesem nach erfolgter Reduktion mittelst Cyankalium erst durch Chlorwasserstoffsäure getrennt werden, dies hat man bei obigem Verfahren nicht nötig. Auſserdem kann man das Filtrat sofort im Marsch'schen Apparat auf Arsen prüfen und ist nicht erst gezwungen, dasselbe zur Trockne zu verdampfen und die Salpetersäure durch Schwefelsäure zu verjagen, welche Operation längere Zeit in Anspruch nimmt und bei der Meyer'schen Trennung vorgenommen werden muſs.

Qualitative Trennung von Antimon, Zinn und Arsen. Will man diese Methode zur qualitativen Trennung verwenden, so werden die aus der Schwefelammoniumlösung durch Chlorwasserstoffsäure gefällten Sulfide mit wenig kaltem Wasser an-

gerührt und mit Natriumsuperoxyd oxydiert. Hierauf prüft man die Lösung auf Antimon, indem man eine Kleinigkeit derselben zu einer mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Jodkaliumlösung setzt, scheidet sich Jod aus, alsdann ist Antimon zugegen. Ehe man jedoch zu dieser Prüfung schreitet, hat man sich zunächst zu überzeugen, ob auch alles Natriumsuperoxyd durch Kochen zerlegt ist. Bei Anwesenheit von Antimon kocht man die Flüssigkeit längere Zeit, verdünnt hierauf mit Wasser und Alkohol, läfst vollkommen absetzen und filtriert ab. Ist kein Antimon zugegen, so kann man sofort ohne Zusatz von Alkohol mit Wasser verdünnen und filtrieren.

Nach event. Verjagen des Alkohols wird die Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert, mit Chlorammonium versetzt und gekocht. Ist Zinn vorhanden, so scheidet sich dasselbe ab. Spuren von Zinn machen die Lösung zunächst opalisierend und beim Erkalten ballt sich dasselbe zusammen. Das Zinn kann in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff identifiziert werden.

Im Filtrat weist man das Arsen mittelst Magnesiamischung nach oder bei geringen Mengen am besten durch die Gutzeit'sche Probe.

Als Assistent am hiesigen Institut hatte ich Gelegenheit diese Methode durch die Praktikanten anwenden zu lassen und wurden durchweg nur günstige Resultate erzielt.

Zum Schlufs behandelte ich noch Wismuthydroxyd, in Wasser angerührt, mit Natriumsuperoxyd. Das Wismuthydroxyd nahm sofort eine gelbrote Farbe an und gab nach völligem Auswaschen mit Chlorwasserstoffsäure Chlor-Entwicklung, es war somit Wismutsäure entstanden.

Ferner beschäftigte ich mich mit der Trennung des Mangans von Eisen, Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt mittelst Cyankalium und Natriumsuperoxyd, ebenso mit der Bestimmung von Uran in Uranerzen. Die vorläufigen Resultate stellen ein Gelingen dieser Trennungen in Aussicht und hoffe ich darüber später ausführlich berichten zu können.

Die Arbeit wird weiter fortgesetzt.

Breslau, im Februar 1894.

Ueber das Scammoniumharz.

Von H. Spirgatis.

(Eingegangen den 2. April 1894.)

Vor längerer Zeit veröffentlichte ich eine Untersuchung über das Scammonin,[1]) das Harz von *Convolvulus Scammonia Linn.*, in welcher ich die Identität dieses Glykosids mit dem am genauesten von W. Mayer untersuchten Jalapin,[2]) dem Harze von *Convolvulus orizabensis Pell.* bis auf einen so unwesentlichen Punkt feststellte, dafs diese Identität von da ab allgemein als erwiesen betrachtet wurde.[3]) Mayer hatte nämlich bei der Spaltung des Jalapins durch Säuren neben Zucker zunächst einen fettartigen Körper erhalten, den er Jalapinol nannte, und erst beim Schmelzen desselben mit Kalihydrat Jalapinolsäure, während ich direkt bei der Spaltung die mit der Jalapinolsäure identische Scammonolsäure erhielt.

Im Jahre 1883 erschien eine Arbeit von Samelson über das Jalapin,[4]) ausgeführt, wie in derselben zu lesen ist, unter Leitung von Poleck und demselben gewidmet, welche zwar auch die Identität des Jalapins mit dem Scammonium zugab, aber doch manches von Mayer's und mithin auch meiner Untersuchung abweichende aufwies. Diese Arbeit war indessen mangelhaft und enthielt derartige Unrichtigkeiten und Irrtümer, dafs sie unbeachtet bleiben konnte. Die freien Säuren waren nicht analysiert. Es wurde behauptet, ich hätte die Baryumverbindung der Scammonsäure durch Sättigung von Scammonsäure mit Barytwasser dargestellt, während ich sie nach derselben Methode, wie später der Autor der Dissertation, direkt aus Harz gewonnen hatte. Die über die Zusammensetzung der freien Jalapinolsäure aufgestellte Ansicht war offenbar irrig, die Analyse der jalapinolsauren Salze unrichtig, das Mayer-sche Jalapinol wurde als Aldehyd angesprochen u. w. dgl. m.

---

[1]) Annal. d. Chemie und Pharmac. CXVI 289. — Bullet. d. kgl. bayr. Akad. d. Wissenschaften 13, 106.

[2]) Annal. XCV 134.

[3]) H. Limpricht Lehrb. d. org. Chem. 1862, 624. L. Gmelin, Handbuch d. org. Chem. 1866, 1317. Wigger's Handbuch d. Pharmakognosie 1864, 335.

[4]) Inaugural-Dissertation, Breslau.

Vor etwa zwei Jahren endlich veröffentlichte Poleck selbst eine Arbeit über das Jalapin,[5]) welche nach seiner Angabe vornehmlich den Zweck verfolgte, die von früheren Untersuchungen abweichenden Angaben Samelson's einer Kontrolle und Revision zu unterwerfen. Diese Untersuchung hat das Verdienst, dafs sie die Irrtümer des Schülers der Hauptsache nach berichtigt und die Mayer'schen Resultate im wesentlichen bestätigt. Auch giebt Poleck an, er habe, ähnlich wie ich bei der Spaltung des Scammonin direkt Scammonolsäure erhielt, bei der Spaltung des Jalapins sofort Jalapinolsäure erhalten und kein Jalapinol.

Einigermafsen komisch klingt es allerdings, wenn Poleck die unrichtigen Angaben seines Schülers bezüglich der Zusammensetzung der Jalapinolsäure und ihrer Salze durch die Annahme zu erklären versucht, derselbe müsse von der Aldehydnatur und Zusammensetzung seines Jalapinols so überzeugt gewesen sein, dafs er die von ihm angegebene Zusammensetzung der Jalapinolsäure und ihrer Verbindungen als eine notwendige Konsequenz der Oxydation des Jalapinols ansehen mufste.

Die Wage kehrt sich nicht an Ansichten! Samelson aber hat, wenn auch nicht die freie Jalapinolsäure, so doch Verbindungen derselben analysiert.

Uebrigens würde mich diese Arbeit Poleck's, ebensowenig wie diejenige von Samelson, zu einer Aeufserung veranlafst haben, wenn Poleck nicht behauptete, er habe das scammonsaure Baryum anders zusammengesetzt gefunden als Mayer und daran, obgleich er ausdrücklich hervorhebt, dafs seine Arbeit sich ausschliefslich auf das Jalapin beziehe, die Bemerkung knüpfte: „Salze mit einem andern Baryumgehalt konnten bei wiederholten Versuchen nicht erhalten werden. Es sind daher die Angaben von W. Mayer, wie jene von Spirgatis hinfällig.“ Poleck giebt nämlich an, in diesem Baryumsalz 26,70 Proz. Baryum gefunden zu haben, während Mayer in demselben 21,64 und ich im scammonsauren Baryum 21,69 Baryum fand.

Obwohl es unwahrscheinlich war, dafs Mayer und ich für diese Salze dieselben, genau mit einander übereinstimmenden und

---

[5]) Zeitschrift des Allgem. Oesterreich. Apotheker-Vereins 1892, No. 19, 20, 21.

trotzdem unrichtigen Zahlen erhalten haben sollten und obgleich ich bereits in meiner Untersuchung über das Scammonin (Seite 302) die Gründe angeführt habe, weshalb den Verbindungen der Scammonsäure, ebensowenig, wie denjenigen der Jalapinsäure ein besonderes Gewicht beizulegen ist, so habe ich doch, und zwar nach derselben Methode als früher und wie jetzt Poleck, nochmals diese Baryumverbindung aus Scammoniumharz, welches aus Scammoniumwurzel gewonnen war, durch Kochen mit Barytwasser und Entfernung des Baryumüberschusses mittelst Kohlensäure dargestellt, dieselbe wie Poleck zwischen 105 und 115° getrocknet und analysiert. Ich fand in Salz von drei verschiedenen Darstellungen 21,70; 21,73; 21,67 und 21,57 Prozent Baryum, mithin denselben Baryumgehalt als früher und annähernd gleiche Werte fand Kromer[6]) für die in ähnlicher Weise dargestellte Scammonsäure-Verbindung. Auch die von Kromer für den Kohlenstoff und Wasserstoff erhaltenen Zahlen stehen denjenigen nahe, welche ich für das scammonsaure Baryum, Mayer für das jalapinsaure Baryum erhielt. Allerdings vermag ich Kromer's Ansicht über die betreffs dieser Verbindung aufgestellte Formel nicht zu teilen, weil dieselbe beträchtlich weniger Kohlenstoff verlangt, als seine Versuche ergaben.

Formel	Versuche
C 40,61	41,52—41,93

Hiernach halte ich sämtliche Angaben, welche ich vor mehr als dreifsig Jahren über die Zusammensetzung des Scammoniumharzes und seiner Derivate gemacht habe, in allen Stücken aufrecht und vermag nicht zu begreifen, wie Poleck über die Zusammensetzung einer Verbindung urteilen konnte, welche er seiner eigenen Angabe nach nie unter Händen hatte.

Schfiefslich erwähne ich noch, dafs Kromer auch bei der Analyse des jalapinsauren Baryums dieselben Werte gefunden hat, als Mayer[7]) und nicht die von Poleck angegebenen.

[6]) Pharmaceut. Zeitschrift f. Rufsland 1892, 674.
[7]) Ebendaselbst 1892, 709.

Ueber das Verhalten der Dichloressigsäure gegen Ammonsulfhydrat.

Von Dr. C. Böttinger.

(Eingegangen, den 4. IV. 1894.)

Im ersten Hefte dieses Jahrganges Seite 1 habe ich einige Angaben mitgeteilt über die Umsetzung der Dichloressigsäure mit Ammonsulfhydrat, die ich mir erlaube, durch Nachfolgendes zu ergänzen. Die Dichloressigsäure läfst in dieser Reaktion bei normaler Umsetzung die Körper erwarten von den resp. Formeln:

1) $C_2H_2(SH)_2O_2$ und 2) $C_2H_2(S)O_2$,

welche ich aber nicht erhalten konnte. Ich erzielte vielmehr die Verbindung

$$C_2H_2(SH_2O)O_2,$$

welche sich in der Zusammensetzung von dem zweiten Körper durch den Mehrgehalt von einem Molekül Wasser unterscheidet.

Die Reaktion verläuft keineswegs glatt, denn eine nicht unerhebliche Menge der Dichloressigsäure wird während derselben schon bei gewöhnlicher Temperatur in Glyoxylsäure verwandelt, welche unter dem Einflufs der Base sofort Wasser aufnimmt und in Oxalsäure und Glycolsäure übergeht. Unter den Umsetzungsprodukten tritt von diesen Säuren nur die Oxalsäure selbstständig auf, während die Glycolsäure eine Doppelverbindung mit dem Körper $C_2H_4SO_3$ eingeht. Diese und der Körper letzterer Formel wurden in krystallisiertem Zustand gewonnen. Mit dem Letzteren ist aber eine syrupöse, fortwährend Schwefelwasserstoff aushauchende Substanz vergesellschaftet, welche die nämlichen Reaktionen giebt und das Hauptprodukt der Umsetzung darstellt. Diese Zersetzung dürfte auf die Einwirkung von Wasser zurückzuführen sein und hat nachweisbar die Bildung von Oxalsäure zur Folge.

Arbeitsweise:

Je 5 g Dichloressigsäure werden unter starkem Abkühlen [1]) mit der erforderlichen Menge starken Ammoniaks neutralisiert und dann mit 35 ccm gesättigtem Ammonsulfhydrat versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur 48 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit ist der Geruch des Ammonsulfhydrats fast verschwunden. Es

[1]) In weiten Reagensgläsern.

wird nunmehr der Inhalt mehrerer Röhren vereinigt, der abgeschiedene Salmiak mit frischem Ammoniumsulfhydrat nachgespült und nochmals 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Masse wird dann auf dem Wasserbade so weit verdampft, bis Bleiacetat einen rein weifsen Niederschlag erzeugt. Nunmehr wird viel Wasser zugesetzt und die schwach sauer reagierende Flüssigkeit, deren Volum bei Verarbeitung von 30 g Dichloressigsäure etwa 700 ccm beträgt, successive mit einer konzentrierten Lösung von Bleiacetat versetzt. Zunächst fällt ein dichter, weifser, griesiger Niederschlag aus von fast reinem Bleioxalat, bald mischt sich aber ein flockiger, weniger dichter Niederschlag bei. Bei einiger Aufmerksamkeit läfst sich ein Punkt feststellen, wo der Zusatz von Bleiacetat nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit einen weifsen Niederschlag hervorruft. Hat man denselben getroffen so filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus, dem eine Spur Essigsäure zugesetzt ist und schlägt nunmehr aus dem Filtrat durch weiteren Zusatz von Bleiacetat und mehrtägiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine weitere Menge Bleisalz nieder, welches abfiltriert und mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen wird. Die Flüssigkeit darf nicht erwärmt werden, weil hierdurch die Bildung von Schwefelblei erfolgt. Man vermeide einen zu grofsen Zusatz von Bleiacetat, denn dasselbe ist ein Lösungsmittel für das zuletzt ausfallende Bleisalz, aber auch so verliert man eine nicht unerhebliche Menge desselben. Chlorblei geht nicht in den Niederschlag über, denn dasselbe bildet eine lösliche Doppelverbindung.

Die beiden Fraktionen Bleisalz werden nun jede für sich mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Zu dem Ende werden sie mit Wasser angerieben und der feine Brei mit Wasser in einen Kolben gespült. Die Zerlegung erfolge bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Vollendung giebt sich durch die Beschaffenheit des Schwefelbleis zu erkennen, welches abfiltriert, erst mit kaltem, und dann mit heifsem Wasser gewaschen wird. Die Filtrate werden nunmehr an einem etwa 20° warmen Ort verdunstet; die Fraktion I des Bleisalzes hinterläfst einen dicken, gelblichen, von Oxalsäurekrystallen durchsetzten Syrup A, die Fraktion II des Salzes dagegen eine weifse Krystallisation B, welche von einem gelben Syrup durchtränkt wird.

Untersuchung von A.

Der dicke Syrup wird mit wenig Wasser durchgearbeitet, die Lösung von der Hauptmasse der Oxalsäure getrennt. Dann fällt man durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium das Oxalat in der Kälte aus und entzieht dem angesäuerten, in gelinder Wärme konzentrierten Filtrat die Schwefelverbindung durch Ausschütteln mit Aether. Die Ueberführung derselben in das Bleisalz und die Zersetzung desselben erwies sich nicht als zweckmäfsig. Der ätherische Auszug wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Er hinterläfst einen ganz schwach gelblich gefärbten dicken Syrup, welcher fortdauernd, wenn auch schwach, Schwefelwasserstoff entwickelt. Diese Zersetzung erkennt man an dem Geruch und an der Schwärzung eines mit Bleiacetat getränkten Papieres, mit welchem das Gefäfs überdeckt wird, in dem sich die Substanz befindet. Ich habe dies Verhalten an Präparaten verschiedenster Bereitung beobachtet. Nach längerem Stehen scheidet der dicke Syrup einen weifsen Krystallbrei aus, welcher von ersterem nur durch Aufstreichen auf Biscuit hat getrennt werden können. Die Krystallmasse besteht aus einem Gemenge von Oxalsäure und einer Schwefelverbindung. Die Säuren werden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus wenig kaltem Aether von einander getrennt, denn der Schwefelkörper ist in Wasser und Aether sehr viel leichter löslich, wie Oxalsäure. Die mehrfach umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 88—89°. Die Schwefelbestimmung kann nicht ausgeführt werden durch Kochen mit Brom und Wasser, denn hierdurch erfolgt nur partiell Spaltung und der Hauptsache nach Bildung einer Sulfosäure, auch nicht durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure, sondern sie hat durch Schmelzen der Substanz mit Salpeter (1 Teil) und trockener Soda (5 Teile) in einem Platintiegel zu erfolgen, wobei auf ordentliches Verdünnen, gutes Mischen, eine Decke von Soda Rücksicht zu nehmen und von oben nach unten zu erhitzen ist.

0,1672 g Substanz lieferten 0,3517 g $BaSO_4$ oder 0,048302 g Schwefel = 28,88% S. Berechnet für $C_2H_2SO_2 + H_2O$: S = 29,63%.

B l e i s a l z. Die wässerige Lösung der Thioglyoxylsäure, so wird man den Körper nennen müssen, giebt auf Zusatz von essigsaurem Blei einen voluminösen weifsen Niederschlag. Dieselbe Verbindung liefert aber auch der von dem Biscuit aufgesaugte, mit

Aether wieder extrahierte Anteil der Schwefelverbindung, von welchem die eben besprochenen Krystalle getrennt worden sind. Die Bleiverbindung wurde im Exsikkator vollkommen ausgetrocknet. In diesem Zustand stäubt sie beim Durchrühren mit einem Platinspatel. Wird sie mit Wasser erwärmt, so spaltet sie alsbald Schwefelblei ab.

0,2476 g Salz lieferten 0,1942 g Bleisulfat oder 53,58% Blei.

0,229 g Salz lieferten beim Verschmelzen mit Soda und Salpeter 0,1327 g Bleioxyd oder 53,79% Blei und 0,2728 g $BaSO_4$ oder 0,037465 g S = 16,36% S.

Berechnet für das wasserfreie Salz C_2HPbSO_2 für Blei 53,7%, für Schwefel 16,62%.

S i l b e r s a l z. Dies Salz entsteht beim Versetzen der Säurelösung mit Silbersalpeter in Form eines schwach gelben, leicht zersetzlichen Niederschlags. Es wird von dem sauer reagierenden Filtrat so rasch wie möglich abgesaugt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und in der Dunkelheit im Exsikkator getrocknet. Demungeachtet läfst sich die Zersetzung des Salzes nicht ganz hintenanhalten; es färbte sich in Folge der Bildung von Schwefelsilber etwas braun und gab bei der Analyse etwas mehr Silber als der Theorie entspricht.

0,2099 g trockenes Salz lieferten 0,1195 g reines Silber entspr. 56,9% Silber. Berechnet für C_2HAgSO_2 : Ag = 54,82%.

Wird die Lösung des Schwefelkörpers mit Kupfervitriol versetzt und erwärmt, so fällt ein schmutzig grünschwarzer Niederschlag aus, dessen Menge sich auf Zusatz von Ammoniak vermehrt. Hierbei entsteht eine reichliche Menge Schwefelkupfer. Quecksilberchlorid erzeugt erst in der heifsen Lösung der Säure einen weifsgelben Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak reichlicher, erst zeisiggelb, dann schwärzlich wird. Die Lösung der Schwefelverbindung färbt sich beim Kochen mit etwas Platinchlorid intensiv rotbraun.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des krystallisierten Körpers gar keine Färbung. Der verdünnte Syrup nimmt allerdings bei vorsichtigem Zusatz des stark verdünnten Reagenzes eine schwach rötliche Färbung an, die aber schon bei gelindem Erwärmen verschwindet. Wird die Mischung mit Ammoniak versetzt und aufgekocht, so scheidet sie Schwefeleisen ab.

Die Lösung des krystallisierten Körpers giebt mit Phenylhydrazin keinen Niederschlag. Die Schwefelverbindung läfst sich leicht

ätherifizieren. Man schichtet ihre ätherische Lösung auf ein erkaltetes Gemisch von Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure und läfst verdunsten, worauf Mischung erfolgt. Nach 24 Stunden giefst man die Flüssigkeit in Wasser ein. Der Aether fällt in Form eines farblosen Oeles nieder. Es ist leicht löslich in Aether und zersetzt sich beim Kochen. Sein Siedepunkt liegt ziemlich hoch. Offenbar bildet er eine polymere Form. Er verbindet sich nicht mit Silber oder Quecksilber. Beim Kochen mit Silbersalpeter entsteht reichlich Schwefelsilber und auch beim Kochen mit Quecksilberchlorid erfolgt sichtbar Zersetzung.

Untersuchung von B.

Die Krystalle wurden durch Pressen zwischen Papier von dem anhaftenden Oele getrennt, dann aus Aether, in welchem sie leicht löslich sind und aus dem sie prächtig herauskommen, umkrystallisiert. Die auf Biscuit abgesaugten Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisiert. Aus demselben scheidet sich der Körper in farblosen, verwachsenen Nadeln aus, welche bei 94—95° schmelzen. Die kalte Lösung desselben giebt auf Zusatz von Höllenstein einen weifsen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser schwach bräunt. Reichlich entsteht Schwefelsilber auf Zusatz von Ammoniak. Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Es wurde im lufttrockenen Zustand analysiert.

0,1377 g Substanz lieferten 0,0518 g reines Silber oder 37,6 Proz. Ag.
Berechnet für $C_2H_4O_3 + C_2HAgSO_2 + H_2O$ für Ag = 37,1 Proz.

Aus dem Filtrate vom Silbersalz konnte nach Entfernen des überschüssigen Silbers mittels Chlorcalcium, Verdampfen zur Trockne, Behandeln des Rückstands mit Alkohol eine Doppelverbindung von Calciumglycolat und Chlorcalcium und aus dieser Kupferglycolat gewonnen werden.

Kupfersulfat erzeugt erst in der kochenden Lösung dieser schwefelhaltigen Säure einen leicht zersetzlichen, mifsfarbenen Niederschlag. Die mit Eisenchlorid und Ammoniak versetzte Säurelösung scheidet beim Kochen Eisenhydroxyd aus. Quecksilberchlorid fällt dieselbe nicht. Bleiacetat erzeugt darin einen weifsen Niederschlag, welcher im Ueberschufs des Reagenzes löslich ist und beim Kochen mit der Flüssigkeit Schwefelblei bildet.

0,1255 g lufttrockene Substanz lieferte 0,1576 g $BaSO_4$ = 0,021644 g Schwefel oder 17,24 Proz. Schwefel.
Berechnet für $C_2H_4O_3 + C_2H_4SO_3$ für S = 17,39 Proz.

Darmstadt, 3. April 1894. Chem.-Techn. Laborat. (Privat).

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.




ARCHIV

DER

PHARMACIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaction von

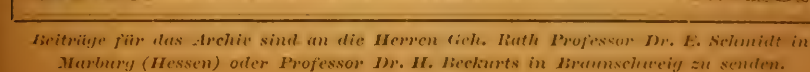
E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 232, Heft 4.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1894.



Beiträge für das Archiv sind an die Herren Geh. Rath Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 25. Juni 1894.

INHALT.

Eingegangene Beiträge.

B. Fischer und **B. Grützner,** Über Quecksilberformamid.

Th. Salzer, Über Pyrophosphate.

(Geschlossen den 16. Juni 1894.)

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg.

Ueber die alkaloidähnlichen Reaktionen des Acetanilides.

Von Ed. Schär.

(Nach e. an der 50. J.-Vers. d. Schweizer. Apoth.-Vereins in Zürich 1893 gehaltenen Vortrage.)

(Eingegangen den 24. IV. 1894.)

Die sichere Erkennung der wichtigeren Alkaloide, insbesondere derjenigen, welche häufiger Gegenstand toxikologischer Untersuchungen sein können, stützt sich bekanntlich, abgesehen von dem nicht immer zu sicherem Ziele führenden physiologischen Versuche, sowie von dem bis zur Stunde immer noch nicht gebührend gewürdigten Verhalten zu der grofsen Reihe sog. allgemeiner Alkaloid-Reagentien, zumeist auf gewisse Farbenerscheinungen, welche durch bestimmte Reagentien für sich oder in Kombination mit weiteren Substanzen hervorgerufen werden.

Diese gewöhnlich als „spezifische Identitäts-Reaktionen“ bezeichneten Farben-Reaktionen haben, wie jeder Fachmann der Litteratur der letzten Dezennien entnehmen konnte, teilweise eine erhebliche Einschränkung ihres Wertes schon dadurch erfahren, dafs einzelne unter denselben unzweifelhaft nicht dem reinen Alkaloide, sondern bestimmten, unter gewissen Bedingungen sich regelmäfsig einfindenden, grofsenteils noch unbekannten Fremdkörpern oder Verunreinigungen zukommen. Im weitern scheinen manche bei Alkaloiden, Glykosiden und Bitterstoffen beobachtete Farben- und auch wohl Geruchs-Reaktionen ihre Bedeutung als spezif. Reaktionen in dem Mafse einbüfsen zu sollen, als sie der stets anwachsenden Reihe jener allgemeineren Reaktionen zugewiesen werden müfsen, welche zur Erkennung bestimmter Atomkomplexe in komplizierteren organischen Körpern dienen. Es sei hier nur etwa hingewiesen auf die Farben-Reaktionen der in Schwefelsäure gelösten Phenole mit Zuckerarten und aromat. Aldehyden [1], auf die Rotfärbung des Phenols, der

[1]) s. u. a. P. C. Plugge, Beitr. z. Kenntnis d. Cerberins. Arch. Pharm. 231 (1893) 21.

Eiweifskörper und anderer Substanzen durch Quecksilbernitrat und die mehrfach vorgeschlagene Verwertung dieser Färbung zum Nachweise der Atomgruppe des Monoxybenzols, auf die Rot- und Violettfärbungen gewisser aromatischer Säuren, Phenole und anderer Verbindungen durch Ferrisalze und die Benützung letztgenannter Salze zur Unterscheidung der Pyrokatechin oder Pyrogallol bildenden Gerbsäuren durch Entstehung grüner oder schwarzblauer Fällungen, auf die Bildung der so intensiv riechenden Isocyanide (Carbylamine) aus den Aminen durch Einwirkung von Chloroform und Aetzalkalien u. s. w.

In manchen Fällen freilich, in denen wir beispielsweise spezifische Farben-Reaktionen gewisser Alkaloide, wie des Morphins, Veratrins, Akonitins bei Substanzen ganz anderer Art auftreten sehen, vermögen wir vor der Hand noch keineswegs zu entscheiden, ob es sich auch in diesen Fällen um Reaktionen allgemeiner Natur, d. h. um das Vorkommen gemeinsamer Atomkomplexe oder aber um mehr zufällige Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften von Oxydations-, Reduktions- oder Spaltungsprodukten handelt.

Wie dem auch sein möge, so scheint so viel sicher, dafs auf dem Gebiete der Alkaloid-Reaktionen im weiteren Umfang eine gewisse Gefahr schablonenhafter Beurteilung zu erwachsen scheint, insofern mancherlei Farbenerscheinungen, die bei oberflächlicherer Beobachtung grofse Analogien aufweisen, als identisch betrachtet werden, während bei näherem Zusehen und sorgfältiger Vergleichung sich häufig genug unverkennbare, oft selbst auffallende Differenzen zeigen. Letztere werden um so sicherer zu erkennen sein, je mehr der Beobachter durch andauernde Beschäftigung mit derartigen Reaktionen sein Unterscheidungsvermögen geschärft hat. Andererseits zeigt hinwieder die Erfahrung, dafs in gewissen Fällen Reaktionen, die wir als deutlich von einander abweichend zu bezeichnen gewöhnt waren, im Grunde identische Erscheinungen darstellen, bei welchen die beobachteten Abweichungen von Störungen durch fremde Substanzen oder durch sekundäre Vorgänge abzuleiten sind. Es ist ersichtlich, dafs Irrtümer, welche auf die eine oder andere Weise entstehen und unser Urteil beeinflufsen können, nirgends bedenklicher sind, als auf dem Gebiete der organischen Gifte, deren Isolierung und Nachweisung durch präzise Identitäts-

Reaktionen ohnehin relativ gröfsere Schwierigkeiten bietet und bei denen oft genug vermeintlich wertvolle Erkennungsmittel unversehens höchst unsicher zu werden drohen. An Beispielen dieser Art hat es gerade in neuester Zeit keineswegs gefehlt; man erinnere sich an die Mitteilungen über das Verhalten des Strychnins zu der Atropin-Reaktion nach Vitali, sowie über die Möglichkeit einer Störung oder einer Verwechslung der besagten Atropin-Reaktion bei Gegenwart von Strychnin und Veratrin.[2])

Unter diesen Umständen ist es wohl wünschenswert, dafs neu beobachtete Reaktionen, welche mit denjenigen wichtigerer Alkaloide zusammenzufallen scheinen und aus diesem Grunde von Belang für toxikologische Arbeiten werden können, etwas eingehender und unter verschiedenen Bedingungen geprüft werden. Dieses Desiderat veranlafste mich zu einer ergänzenden Untersuchung gewisser, den Strychnin-Reaktionen nahe kommender Reaktionen der Anilide (bezw. des Acetanilids), welche vor nicht langer Zeit von J. Tafel[3]) anläfslich seiner Studien über Konstitution des Strychnins zuerst aufgefunden worden sind. In seiner Arbeit giebt Tafel an, dafs die Säure-Anilide, insbesondere das typische Acetanilid, sowie die entsprechenden Hydrazide (beispielsweise der Körper

$$C_6H_5 - NH - NH - C_2H_3O)$$

in Kontakt mit Schwefelsäure und Chromaten oder mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd eine rotviolette Färbung verursachen, welche mit der unter gleichen Umständen durch Strychnin hervorgerufenen Farbenreaktion nahe übereinstimme; er glaubt zugleich, diese Reaktionen als allgemeinere, den Aniliden und Hydraziden zukommende Erscheinungen auffassen zu sollen, welche, insofern sie in analoger Weise bei Strychnin und anderweitigen Alkaloiden auftreten, gewisse Schlüsse auf den chemischen Aufbau solcher Pflanzenbasen zulassen. Ohne hier die Frage der Berechtigung solcher Schlufsfolgerungen, welche ausschliefslich in die Kompetenz der wissenschaftlichen Vertreter der organ. Chemie fällt, irgendwie weiter zu erörtern, mag zunächst bemerkt werden, dafs ich bei Wiederholung der genannten Beobachtungen dieselben, wie nicht anders zu erwarten, bestätigt

[2]) s. Menegaggi, Bolletino chim. farm. 1894, IV, und Apoth.-Ztg. 1894, 171.

[3]) s. Ber. d. d. chem. Ges. XXV. (1892) 412.

fand, dagegen hinsichtlich der Analogie der beispielsweise durch Acetanilid und andererseits durch Strychnin bewirkten Farbenerscheinungen gewisse Abweichungen zu bemerken glaubte, welche eine weitere Reihe von Versuchen und namentlich die Beiziehung einer Anzahl anderer, analog wirkender Reagentien nahelegten. Da überdies schon in den 1892 erschienenen „Reaktionen“ von F. A. Flückiger eine, offenbar unabhängig von Tafel beobachtete, strychninähnliche Reaktion des Acetanilids (mit chromathaltiger Schwefelsäure), sowie eine morphin-ähnliche Reaktion (mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure) mitgeteilt wird, so schien es passend, das Verhalten des Acetanilids zu bestimmten Agentien nicht allein mit demjenigen des Strychnins, sondern auch mit demjenigen des Morphins zu vergleichen. Es wurden hierzu, neben den bereits von Tafel angeführten Substanzen, solche Reagentien gewählt, welche, mit einer Ausnahme, als Kombinationen der konzentrierten Schwefelsäure mit diversen Oxydationsmitteln gelten können und bekanntlich nicht allein zur Auffindung der genannten beiden Pflanzenbasen, sondern auch zur Erkennung anderweitiger Alkaloide und Glykoside verwertet werden.

Zur Verwendung gelangten:

A. Mit Rücksicht auf die Reaktionen des Strychnins:

1. Chromathaltige Schwefelsäure, welche nur kleine Mengen gelöster Chromsäure enthält. Dieses zuerst von Flückiger zum Strychninnachweise empfohlene Reagens wird nach s. Angabe (s. „Reaktionen“ VII) durch Mischung von 0,2 $Cr_2O_7K_2$ 100 ccm Wasser und 300 g Schwefelsäure (1,840) erhalten.
2. Kaliumdichromat mit Schwefelsäure,
3. Bleisuperoxyd „ „

ferner neben diesen beiden letzteren, von Tafel gebrauchten Reagentien:

4. Ferricyankalium mit Schwefelsäure,
5. Kaliumpermanganat mit Schwefelsäure,
6. Ceroxyd (oder -Sulfat) mit Schwefelsäure,
7. Ammonselenit „ „

B. Mit Rücksicht auf die Reaktionen des Morphins:

8. Titansäure mit Schwefelsäure,
9. Molybdänsäure mit Schwefelsäure,
10. Wolframsäure „ „
11. Salpetersäure „ „
12. Wismutsubnitrat mit Schwefelsäure.

Es wurde zu den Reaktionen eine von Stickstoffoxyden freie, mit kleinen Mengen Wasser versetzte rektifizierte Schwefelsäure von 1,830—1,835 spez. Gew. verwendet und jede Versuchsreihe in zweifacher Weise vorgenommen, d. h. in dem einen Falle das Reagens in der Schwefelsäure gelöst oder verteilt und sodann die Substanz beigefügt, im anderen Falle dagegen die Substanz in der Schwefelsäure gelöst und das Reagens, meist in grobgepulverter Form, zugegeben. Die erstere dieser Versuchsanordnungen möge mit α), die zweite mit β) bezeichnet werden.

Da es sich nicht allein um die Kenntnis des Verhaltens des Acetanilids zu den oben erwähnten Reagentien, sondern namentlich um eine genauere Vergleichung der bei Antifebrin und Strychnin oder bei Antifebrin und Morphin auftretenden Färbungen handelte, so wurden selbstverständlich die erfahrungsmäfsig bekannten Farbenreaktionen der beiden Alkaloide unmittelbar neben denjenigen des Acetanilides von neuem beobachtet; hierbei liefs sich die zwar bekannte, aber nicht selten übersehene Thatsache bestätigen, dafs beispielsweise bei Strychnin die Farbenerscheinungen sowie auch deren Stabilität je nach dem Reaktionsmodus α oder β und je nach der Natur des benutzten Oxydationsmittels innerhalb gewisser Grenzen variieren können.[4])

Im Folgenden sollen zunächst die beobachteten Farbenreaktionen im Einzelnen mitgeteilt und daran die allgemeineren Ergebnisse als Schlufsbemerkungen angereiht werden.

1. Chromathaltige Schwefelsäure.

Bei Anwendung dieses Reagens, welches der Anordnung α) entspricht, zeigt:

Strychnin unmittelbar bei Kontakt die bekannte tief anilinviolette Färbung, welche nach 5—10 Minuten in Purpurot übergeht, aber noch nach 20—25 Minuten rot, wenn auch mehr blutrot, erscheint.

Acetanilid bewirkt zunächst sehr rasch eine blutrote, dann eine rotviolette Färbung, welche äufserst bald, d. h. in 2—3 Minuten, schmutzig-blaugrün und sodann gelblich-grün wird.

---

[4]) Es mag nicht überflüssig sein, zu bemerken, dafs sämtliche Reaktionen mit höchstens 0,5—1 ccm S. Säure, 5—10 mg Reagens und ebensoviel Substanz angestellt worden sind.

Letzteres ist die Reaktion, welche in Flückiger's Reaktionen (p. 2) bei Acetanilid unter e) in nahezu übereinstimmender Weise beschrieben wird und schon für sich allein zu scharfer Unterscheidung von Acetanilid und Strychnin genügen würde.

2. Kaliumdichromat.

α) Strychnin giebt sofort violette, allmählich kirschrot und zuletzt (nach 10—15 Minuten) blutrot werdende Färbung. Schon früher beobachtet und bemerkenswert ist, dafs bei diesem Modus der Reaktion, bei welchem 1—2 cg des Chromats mit $^1/_2$—1 ccm Schwefelsäure verieben werden, die Dauer der Farbenerscheinung bis zum Abblassen eine wesentlich kürzere ist, als bei Anwendung des in jeder Hinsicht vorzuziehenden Reagens 1:

Acetanilid giebt sofort purpurrote, dann violettrot werdende, sehr bald in braungrün verblassende Färbung.

β) Strychnin gibt sogleich die bekannte, zunächst von den Fragmenten des Chromsäuresalzes ausgehende violette Farbe, welche bald in purpurrot und zuletzt in blutrot übergeht.

Acetanilid bewirkt purpurrote (nicht violette) Färbung; die Flüssigkeit nimmt sehr rasch schmutzig-grüne Färbung an.

3. Bleisuperoxyd (oder Mangansuperoxyd).

α) Strychnin erzeugt rasch eine von den Krystallen ausgehende intensiv violette Färbung; die Flüssigkeit wird allmählich braunrot.

Acetanilid gibt sofort eine purpurviolette Färbung, welche jedoch sehr rasch in ein trübes Olivengrün übergeht.

β) Strychnin gibt zunächst rasch eine schön violette Reaktion, die Mischung geht bald in kirschrot und blutrot über.

Acetanilid erzeugt sogleich eine purpur-kirschrote Färbung, welche sodann ziemlich rasch schmutzig-braun wird.

4. Ferricyankalium.

α) Strychnin gibt augenblicklich die bekannte tief violette Reaktion, wobei die Färbung relativ rasch in purpurrot und gelbrot übergeht.

Acetanilid liefert im ersten Augenblick eine feurigrote (niemals blauviolette) Flüssigkeit, welche sofort verblafst, was auf eine spezifische noch zu berührende Einwirkung des Antifebrins auf das Ferricyanid hindeutet.

β) Strychnin erzeugt violette, zunächst streifenförmig von dem Reagens ausgehende Färbung, welche auffallend lange anhält.

Acetanilid bewirkt in seiner Schwefelsäurelösung beim Zerreiben einzelner Kryställchen des Reagens eine feurig-rote, sogleich wieder verschwindende Färbung; bei mechanischer Bewegung der Mischung ist, im Gegensatz zu Strychnin, keine Streifenbildung zu beobachten.

5. Kaliumpermanganat.

α) Strychnin gibt tiefviolette Färbung der grünlichen permanganathaltigen Schwefelsäure; die Mischung wird bald purpurrot, bildet aber, solange noch Str. Krystalle vorhanden, beim Schütteln violette Streifen.

Acetanilid erzeugt sofort eine feurigrote, doch sehr rasch verblassende und in diesem Stadium trübbraune Mischung.

β) Strychnin liefert eine tiefviolette, allmählich purpurrot werdende Flüssigkeit.

Acetanilid bewirkt dunkel blutrote (nicht kirschrote oder violette) Färbung, welche rasch in schmutzig-braun übergeht. —

6. Ceriumoxyd.

α) Strychnin erzeugt rasch eine rötlich-violette Färbung, welche bald in rot übergeht.

Acetanilid gibt eine feurig-rote, äufserst rasch verblassende Mischung, deren Anfangsfärbung höchstens mit dem späteren Stadium der Strychnin-Reaktion Analogie aufweist.

β) Strychnin bewirkt eine tief rot-violette Farbenreaktion; die Flüssigkeit nimmt allmählich rote Färbung an.

Acetanilid erzeugt eine mehr rotbraune, als feurig rote Färbung, welche bald zu rot-gelb verblasst.

7. Ammoniumselenit.

Dieses neue Reagens wurde in den Bereich dieser Versuche gezogen, weil dasselbe, namentlich seitens französischer und italienischer Autoren [5]), in Verbindung mit Schwefelsäure als brauchbares Spezialreagens für diverse Alkaloide und Glycoside empfohlen worden ist.

Acetanilid bewirkt mit diesem Reagens, weder nach modus α) noch nach modus β) irgend eine Farbenreaktion.

Strychnin verhält sich, wie schon früher konstatiert wurde, gegenüber dem Ammonselenit und der Schwefelsäure ebenfalls indifferent.

Wir gehen demnach zu den Morphin-Reaktionen über.

8. Titansäure.

α) Morphin bewirkt die bekannte zunächst violett-rote, dann braunrote bezw. chokoladenbraune Färbung. Acetanilid verhält sich indifferent.

β) Morphin erzeugt die oben erwähnte braunrote Färbung. Acetanilid bleibt ohne Farbenreaktion.

9. Molybdänsäure.

α) Morphin gibt die bekannte violette, sodann grünlich-blaue Farbenerscheinung. Acetanilid bewirkt keine Färbung.

β) Morphin verhält sich wie sub α) erwähnt. Acetanilid verhält sich indifferent.

10. Wolframsäure.

α) Morphin giebt Lilafärbung, die in violettbraun übergeht. Acetanilid erzeugt keinerlei Färbung.

β) Morphin bewirkt zunächst schwache Lilafärbung, welche sich zu hell violettbraun verstärkt. Acetanilid bewirkt keine Farben-Reaktion.

11. Salpetersäure (und Natrium-Nitrit).

α) Morphin erzeugt tief orangerote Färbung. Wenn der Schwefelsäure statt kleiner Mengen von Salpetersäure ent-

---

[5]) Zuerst von Ferreira da Silva erwähnt, ist dasselbe neuestens von D. Vitali in s. „Manuale di chimica tossicologica“ 1893, p. 519 im Nachtrage besprochen worden.

sprechende Mengen von Natriumnitrit beigesetzt worden sind, so entsteht tief rotbraune Farbe.

Acetanilid erzeugt eine orangerote Mischung mit deutlich carmoisinrotem Rande, welcher bei Morphin nicht auftritt. Bei Anwendung von Natriumnitrit (s. o.) ist die Färbung tief rot-orange.[6])

β) Morphin giebt, je nach den Salpetersäure-Mengen eine braunrote bis tief orangerote Mischung. Bei Verwendung von Nitrit entsteht die eben erwähnte Färbung.

Acetanilid giebt stets tief orangerote Färbung; mit Natriumnitrit tritt die obenerwähnte Färbung auf,

12. Wismutsubnitrat.

α) Morphin liefert eine zunächst schwärzlich-braune, dann tief rotbraune Mischung. Acetanilid bewirkt gelbe Färbung.

β) Morphin giebt eine tief rotbraune, anhaltende Färbung. Acetanilid bewirkt zunächst eine dunkelgelbe Färbung, welche allmählich, besonders am Rande in carmoisinrot übergeht.

Wenn ich dem vorstehenden Berichte über die einzelnen Beobachtungen einige weitere Bemerkungen über das Gesamtresultat der vergleichenden Prüfung von Acetanilid, Morphin und Strychnin folgen lasse, so ist dabei wohl zuerst zu betonen, dafs die Ergebnisse dieser kleinen Untersuchung sowohl hinsichtlich der sogenannten spezifischen Reaktionen des Strychnins, als hinsichtlich derjenigen des Morphins durchaus beruhigender Art sind.

I. Was zunächst die Strychnin-Reaktionen betrifft, so treten aus den mitgeteilten Befunden zwei wesentliche Unterschiede mit genügender Deutlichkeit hervor.

Erstens nämlich ist bei den Reaktionen des Acetanilids die anfängliche Hauptfärbung, wie ich sie nennen möchte, nicht die bekannte, leicht ins bläuliche spielende, an Methylviolett erinnernde Farbe, sondern eine mehr blut-purpurrote Färbung, die allerdings in einzelnen Fällen für kurze Zeit in eigentliches violettrot übergehen kann.

Zweitens findet bei den Farbenreaktionen des Strychnins mittelst der verschiedenen oxydierenden Agentien stets ein allmählicher

---

[6]) Es ist dies die in Flückiger's „Reaktionen" bei Acetanilid unter δ) beschriebene R.

Uebergang der tiefvioletten Farbe in kirschrot, purpurrot, blutrot und endlich gelbrot statt, während dagegen bei dem Acetanilid meist ein sehr rascher Uebergang der purpur- bis violettroten Färbung in schmutziges blaugrün, gewöhnlich in olivengrün oder braungrün zu beobachten ist. In besonders charakteristischer Weise verlaufen die Farbenerscheinungen bei Anwendung des Kaliumferricyanids (4) sowie des Permanganates (5), wo bei der Strychninreaktion (3) eine anhaltende tief violette Färbung, mit auffälliger Streifenbildung bei Bewegung des Gemisches zu beobachten ist, während andrerseits unter jenen gleichen Versuchsbedingungen Acetanilid zuerst feurig-rote Färbung erzeugt, die namentlich bei ersterem Reagens (4) äufserst rasch verschwindet, ohne dafs mechanische Bewegung der flüssigen Mischung Streifenbildung veranlafste.

Wie schon oben bei der spezielleren Beschreibung der Reaktionen hervorgehoben wurde, weisen die beiden Substanzen auch bei der Einwirkung chromathaltiger Schwefelsäure sehr wesentliche Unterschiede auf.

II. In Beziehung auf die Morphin-Reaktionen ist in erster Linie das indifferente Verhalten des Acetanilides gegen Schwefelsäure in Verbindung mit den genannten Metallsäuren zu betonen. Andererseits ist für Acetanilid das positive, d. h. dem Morphin analoge Verhalten zu salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (11) zu konstatieren. Bei dieser Reaktion tritt, wie sich aus obigen Darlegungen ergiebt, eine ähnliche orangerote Farbe, wie bei Morphin, auf, welche bei Verwendung von Nitrit noch intensiver ausfällt. Es darf deshalb auch wohl behauptet werden, dafs bei dieser Farbenreaktion, wegen weitgehender Analogie mit dem Verhalten des Opiumalkaloides, unverkennbar eine Möglichkeit, aber auch die einzige Möglichkeit der Verwechslung mit dem letztern vorliegt.

Vor solcher Verwechslung schützt jedoch das charakteristische Verhalten des Morphins und des Acetanilids zu Schwefelsäure und Wismutsubnitrat (12); die hier obwaltende Divergenz ist um so eigentümlicher, als man eine sehr nahe Uebereinstimmung der Farbenerscheinungen bei den verwandten Reagentien 11 und 12 voraussetzen dürfte. Während aber bei Morphin die bekannte tief rotbraune Färbung auftritt, welche zuerst Flückiger als Identitäts-Reaktion auf dasselbe empfohlen hat, erzeugt Acetanilid

eine dunkelgelb gefärbte Mischung, welche in der Randzone carmoisinrot wird.

Die Thatsache, dafs das Acetanilid als Antifebrin eines der häufiger und wohl noch auf geraume Zeit hin verwendeten Medikamente der neueren Pharmakopöen darstellt, würde die Möglichkeit einer gelegentlichen Verwechslung dieses Stoffes mit den toxischen Pflanzenbasen Morphin und Strychnin beim chemischen Nachweise als recht bedenklich erscheinen lassen; wenn nun auch nach den vorstehenden Ausführungen diese Gefahr bei sorgfältiger Durchführung und Vergleichung der mehrfach zu modifizierenden Reaktionen keine ernstliche sein kann, so müssen wir andererseits annehmen, dafs in manchen anderen ähnlichen Fällen, wie sie jeder Tag neu bringen kann, die Verhältnisse sich komplizierter und schwieriger gestalten werden. Ohne Frage fordern solche neue Erfahrungen zu kontinuierlicher kritischer Betrachtung, Kontrolle und Sichtung unserer bisherigen Alkaloid-Reaktionen auf!

Schliefslich darf ich nicht versäumen, noch in Kürze über das bemerkenswerte Reduktionsvermögen des Acetanilids, namentlich über dessen Verhalten zu Ferricyankalium einige Bemerkungen beizufügen. Bei Anstellung der relativ zahlreichen Versuche, als deren Extrakt die vorliegenden Mitteilungen gelten können, hat sich mir von neuem die Gewifsheit aufgedrängt, dafs wir es bei zahlreichen Farben-Reaktionen der Alkaloide und anderer Substanzen, welche wir auf diese Weise zu identifizieren versuchen, mit sehr komplizierten Prozessen, d. h. mit einer kleineren oder gröfseren Zahl teils simultaner, teils in rascher Reihenfolge sich entwickelnder chemischer Vorgänge zu thun haben. Diese teils gleichzeitig, teils nacheinander sich abspielenden stofflichen Veränderungen, unter denen wir in fast plump-utilitärer Weise diejenigen herauszugreifen suchen, welche mit blendenden oder doch auffälligen Farbenerscheinungen verknüpft sind, dürften dereinst, wenn einmal näher erkannt, manche auch theoretisch interessante Punkte darbieten.

Was die Oxydations-Reaktionen betrifft, welche bei dem Identitätsnachweise von Morphin oder Strychnin vorwiegend in Frage kommen, so erscheint wohl die Annahme statthaft, dafs bei der Veränderung, dem Abblassen und Verschwinden der anfänglichen, Färbungen, besonders auch bei den öfters auftretenden eigentüm-

lichen Farbenübergängen, die charakteristisch gefärbten, ursprünglichen Oxydations- und Spaltungsprodukte nachträglich teils durch noch intakt vorhandenes Alkaloid, teils durch anderweitige Stoffe Reduktion oder auch sonstige chemische Veränderung erleiden, — ähnlich wie beispielsweise das Guajakharzblau, als oxydierendes Agens wirkend, teils durch vorhandene unverbundene Guajakonsäure, teils durch andere Harzbestandteile spontan entfärbt wird, oder wie die aus Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd gebildete blaue Verbindung sich bei Ueberschufs der einen Substanz besonders leicht zersetzt und entfärbt.

Es ist aber wahrscheinlich, dafs es Fälle giebt, in denen nicht allein das gebildete gefärbte Oxydationsprodukt durch die Substanz, auf welche reagiert wird, eine mehr oder weniger energische Reduktion erleidet, sondern wo auch das oxydierend wirkende Reagens durch jene Substanz partiell reduziert wird, ohne dafs dabei gefärbte Oxydations- und Zersetzungsprodukte entstehen. Zu diesen Fällen, in denen mehrere Reduktions- und Zersetzungsprozesse meist noch unbekannter Natur neben einander hergehen, gehört wohl auch die Einwirkung des Kaliumferricyanids auf Acetanilid bei Gegenwart der Schwefelsäure. Aus den oben angeführten Einzelversuchen geht hervor, dafs bei Anwendung dieses Reagens zunächst eine feurig-rote Mischung entsteht, welche sehr rasch bis zu hell-grünlich-gelber Färbung verblafst, ohne dafs bei Bewegung der Flüssigkeit die von den noch ungelösten Fragmenten des Reagens ausgehenden gefärbten Streifen bemerkbar werden, während bei der unter gleichen Umständen ausgeführten Strychnin-Reaktion gerade die letztere Erscheinung in besonders auffälliger Weise auftritt, wie denn auch die Farben-Reaktion an und für sich relativ weit stabiler ist, als bei Acetanilid. Dieser Umstand deutet schon allein auf ein erhebliches Reduktionsvermögen des Acetanilids gegen Ferricyankalium und ähnliche oxydierende Agentien; noch deutlicher wird dasselbe durch die Beobachtung dargelegt, dafs nach Kontakt von Ferricyankalium, Schwefelsäure und Acetanilid (auch wenn letztere Substanz in wesentlich geringerer Menge als die erstgenannte vorhanden war), die verblafste und passend verdünnte Reaktionsmischung durch Eisenchlorid stark gebläut wird, und zwar in viel auffälligerem Mafse, als dies, gleiche Reaktionsbedingungen vorausgesetzt, bei Anwendung von

Strychnin der Fall ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die reduzierenden Eigenschaften des Acetanilids, falls je dieser Stoff als Beimischung oder Verunreinigung vorhanden sein sollte, die charakteristische Strychnin-Reaktion hindernd beeinflussen könnten; doch sind Versuche, die diese Frage zu entscheiden haben, noch ausstehend.

Bemerkenswert ist andererseits, dafs die reduzierende Wirkung des Acetanilids auf eine neutrale Mischung von Ferricyankalium- und Ferrichloridlösung eine weit langsamere und weniger intensive ist, als sie das Morphin zeigt. In welcher Weise sich hierbei das Acetanilid gegen die beiden Komponenten jener Mischung verhält, soll noch durch weitere Beobachtungen eruiert werden, über die ich später, im Anschlufs an bereits vorliegende, aber noch nicht publizierte Erfahrungen über die Wirkung des Morphins auf das erwähnte Gemenge, zu berichten gedenke.

Strafsburg, pharm. Inst. d. Univ. April 1894.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

55. Ueber Cholin und verwandte Verbindungen, mit besonderer Berücksichtigung des Muscarins.

Von Dr. Günther Nothnagel.

(Eingegangen den 1. Juli 1893.)

Im Anschlufs an die von E. Schmidt und seinen Schülern im Laufe der letzten Jahre über Cholin, Neurin und verwandte Basen*) publizierten Arbeiten wurde ich durch Herrn Professor E. Schmidt veranlafst, einige ergänzende und erweiternde Untersuchungen über jene Verbindungen auszuführen. Besonders sollte es meine Aufgabe sein, die lückenhafte Kenntnis des Muscarins, des natürlichen sowohl, wie auch des künstlichen, nach Möglichkeit zu erweitern.

Als Ausgangsmaterial für meine Arbeiten diente reines Trimethylamin, welches nach der von A. Partheil**) ausgearbeiteten Methode aus rohem Trimethylaminchlorhydrat in etwa 30 prozentiger alkoholischer Lösung gewonnen wurde.

---

*) Annal. Chem. 267, S. 251 ff., 268, S. 143 ff.
Archiv d. Pharmacie 229, S. 467 ff.

**) Inauguraldissertation Marburg 1890 u. Annal. d. Chem. 267

Um mich von der Reinheit dieses Trimethylamins zu überzeugen, führte ich eine Probe desselben in das Platindoppelsalz über. Die mit Salzsäure gesättigte Lösung in Alkohol wurde zur Verjagung des Alkohols zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Platinchloridlösung versetzt. Nach abermaligem Eintrocknen wurde der Ueberschufs an Platinchlorid durch Aetheralkohol entfernt und das so erhaltene Platindoppelsalz bei 100° getrocknet.

0,3358 g hinterliefsen nach dem Glühen im Porzellantiegel 0,124 g Pt.

Berechnet für: $[(CH_3)_3 N . H Cl]_2 + Pt Cl_4$:	Gefunden:
Pt: 36,87 Proz.	36,92 Proz.

Darstellung von Cholin.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Cholins diente die durch direkte Addition entstehende Verbindung des Aethylenbromids mit Trimethylamin, welche zunächst von A. W. Hofmann*) erhalten und später von Bode,**) näher untersucht ist. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde der Schmelzpunkt des Trimethylaminaethylenbromids bei 230°†) gefunden.

Bei der Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Broms durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung ergaben sich 32,25 Proz. Br.

Berechnet für: $N (CH_3)_3 C_2 H_4 Br$ / Br	Gefunden:
Br: 32,39 Proz.	32,25 Proz.

Das in Wasser gelöste Trimethylaminaethylenbromid wurde, behufs Ueberführung in Cholin, mit etwas mehr als 2 Mol. Silbernitrat versetzt. Hierdurch wird in der Kälte, da zunächst nur 1 Mol. Silbernitrat in Reaktion tritt, lediglich das an Stickstoff gebundene Bromatom als Bromsilber abgeschieden. Letzteres wurde daher abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat in einer mit einem übergestülpten Becherglase verschlossenen Flasche 8 Tage lang im allgemeinen Dampfbade des Laboratoriums erhitzt.††) Nachdem

*) Chem. Centralblatt 1858, 913.

**) Inauguraldissertation Marburg 1889.

†) Vergl. Bode. a. a. O. Die angegebenen Schmelzpunkte sind sämtlich ohne Korrektur bestimmt.

††) Archiv d. Pharmacie 1891, S. 470.

hierdurch das zweite Bromatom abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt war, wurde die vom Bromsilber abfiltrierte Lösung durch Salzsäure von dem geringen Ueberschufs an Silbernitrat befreit und nach dem Eindampfen mit Platinchloridlösung versetzt. Es schied sich auch hierbei zuerst eine geringe Menge des schwer löslichen β-Monobromäthyl - Trimethylammoniumplatinchlorids ab, dessen Schmelzpunkt zwischen 248 und 250° ermittelt wurde. Dieses wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und das alsdann erhaltene Platindoppelsalz des Cholins durch Umkrystallisieren gereinigt. Die Reinheit des so gewonnenen Cholinplatinchlorids bewies die Form und der Platingehalt desselben.

0,2278 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0718 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$\left[\begin{matrix} N(CH_3)_3\,C_2H_4\,OH \\ \vert \\ Cl \end{matrix}\right]_2 + Pt\,Cl_4$	
Pt: 31,60 Proz.	31,52 Proz.

Durch Zerlegung des Platinsalzes mittelst Schwefelwasserstoffs liess sich leicht das Chlorid und durch Umsetzung dieser Verbindung mittelst feuchten Silberoxyds auch ohne Schwierigkeit die freie Base gewinnen.

Aufser der eben beschriebenen, von Bode aufgefundenen Darstellungsweise des Cholins wurde auch das von Wurtz[1]) empfohlene Verfahren zur Gewinnung dieser Base angewandt.

1 Molekül Aethylenchlorhydrin wurde zu diesem Zweck mit Trimethylamin in 31,1 prozentiger alkoholischer Lösung in geschlossenen Gefäfsen drei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich eine farblose Krystallmasse ab, die beim Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol, in welchem sie unter Druck gelöst worden war, grofse, fingerlange, vollkommen farblose Nadeln lieferte. Auch beim langsamen Verdunsten des Alkohols über Schwefelsäure wurden gut ausgebildete, grofse, farblose Prismen erhalten.

Das auf obige Weise gebildete Cholinchlorid ist an der Luft, wie schon von Wurtz[1]) angegeben, sehr zerfliefslich, läfst sich aber bei 100° trocknen, ohne dafs es eine Zersetzung erleidet.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, S. 117 f.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurde das Salz in einem luftdicht verschliefsbaren Wägerohr bei 100° getrocknet und 0,561 g der bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz angewandt.

0,561 g lieferten 0,573 Ag Cl

Berechnet für: $N(CH_3)_3 C_2 H_4 OH$ / Cl	Gefunden:
Cl: 25,44 Proz.	25,27 Proz.

Zu den weiteren Untersuchungen benutzte ich teils das nach Bode dargestellte, teils nach Wurtz gewonnenes Cholin. Da die Identität beider Choline durch frühere Untersuchungen festgestellt und die Reinheit meiner Präparate durch die ausgeführten Analysen bestätigt ist, unterlasse ich es, bei den einzelnen Salzen und Derivaten des Cholins den Ursprung des dazu benutzten Cholins noch besonders anzugeben.

Cholinbromid.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Cholinchlorid in Wasser gelöst, mittelst feuchten Silberoxyds zerlegt, nach Abscheidung des Chlorsilbers die Lösung bei mäfsiger Temperatur bis zur Sirupsdicke eingedampft und schliefslich über Schwefelsäure vollständig von Wasser befreit. Ein Teil der auf diese Weise gewonnenen freien Base wurde alsdann mit reiner Bromwasserstoffsäure neutralisiert.

Ein Versuch, das Bromid aus absolutem Alkohol krystallisiert zu erhalten, gelang nur unvollkommen. Zwar schieden sich beim Eindampfen der alkoholischen Lösung kleine Krystalle aus, dieselben zerflossen jedoch sofort beim Erkalten zu einer bräunlichen Flüssigkeit. Dagegen gelang es mir, auf folgende Weise schöne, farblose, wohl ausgebildete Krystalle des Cholinbromids zu erhalten: Die Krystallmasse, welche aus der vorsichtig zur Trockne eingedampften alkoholischen Lösung resultierte, wurde mit absolutem Aether bis zur Entfärbung gewaschen, alsdann in wenig absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung in einem mit Glasstopfen wohl verschliefsbaren Gefäfse mit absolutem Aether überschichtet. Nach einigen Stunden hatten sich ziemlich lange, spiefsige Krystalle ausgeschieden. Dieselben schienen indessen noch nicht rein zu sein, da sie eine bläulich-violette Färbung besafsen, die an Intensität zunahm, je länger sie dem Lichte ausgesetzt blieben. Auch die überstehende Flüssigkeit erschien wieder gefärbt, obwohl sie anfangs vollständig

farblos gewesen war. — Ich gofs daher den Aetheralkohol von den Krystallen ab und wusch dieselben von neuem mit Aether. Die farblose Lösung des so gereinigten Cholinbromids in völlig wasserfreiem Alkohol überschichtete ich dann abermals mit absolutem Aether und stellte das Gefäfs wohl verschlossen ins Dunkle. Nach einiger Zeit hatten sich schöne, farblose, rhombische Blätter ausgeschieden, die an der Luft sehr rasch zerflossen und unter Einfluls des Sonnenlichtes bald violett bis braun gefärbt wurden. Zur Brombestimmung wurde eine Probe in einem luftdicht verschliefsbaren Wägerohr unter möglichstem Abschlufs des Lichtes über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,7384 g der so getrockneten Verbindung gaben 0,7554 g Ag Br.

Berechnet für	Gefunden:
$N(CH_3)_3C_2H_4OH$ Br	
Br: 43,47 Proz.	43,53 Proz.

Cholinjodid.

Die Darstellung und Reinigung dieser Verbindung wurde in analoger Weise realisiert wie die des Cholinbromids.

Die erhaltenen farblosen Nadeln des Cholinjodids erwiesen sich zwar als weniger zerfliefslich als das Chlorid und das Bromid, jedoch machte sich auch hier die zersetzende Wirkung des Lichtes in ähnlicher Weise bemerkbar wie bei der Bromverbindung, indem die Krystalle des Cholinjodids am Licht bald eine gelbe Farbe annehmen.

0,490 g der über Schwefelsäure unter Abschlufs des Lichtes im Wägerohr getrockneten Substanz lieferten 0,498 g Ag J.

Berechnet für	Gefunden:
$N(CH_3)_3C_2H_4OH$ | J	
J: 54,97 Proz.	54,89 Proz.

Verhalten von Cholinchlorid gegen Acetylchlorid.

Nachdem bereits A. Baeyer[1]) das Golddoppelsalz des Acetylcholins dargestellt, die Platinchloridverbindung desselben aber wegen Mangels an Material nicht näher untersucht hatte, wiederholte ich den Versuch Baeyer's in der Absicht, das Acetylcholinplatin-

[1]) Ann. Chem. 142, S. 325 f.

chlorid einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Nach Baeyer's Angabe wurde ganz trocknes Cholinchlorid mit Acetylchlorid im Ueberschufs zusammengerieben, die nach dem Verdampfen des überschüssigen Acetylchlorids restierende sirupartige Masse in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Es zeigte sich zunächst kein Niederschlag. Nachdem die Lösung etwas eingeengt und über Schwefelsäure längere Zeit sich selbst überlassen worden war, setzten sich schöne, tief orangerote, rhombische Krystalle an, die der Form und dem Platingehalte nach mit Cholinplatinchlorid übereinstimmten. Acetylchlorid hatte somit in der Kälte nicht auf Cholinchlorid eingewirkt, wenigstens hatte sich auf diese Weise die Platinverbindung des acetylierten Cholins nicht gebildet.

Ich brachte daher vollständig trocknes Cholinchlorid mit einem Ueberschufs von Acetylchlorid zusammen und erwärmte diese Mischung eine Stunde lang im geschlossenen Gefäfse im Wasserbade. Das überschüssige Acetylchlorid wurde hierauf verdampft, ein Teil des Rückstandes in wenig Wasser gelöst und mit Platinchloridlösung versetzt. Der bald abgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert und aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen hellgelben, kleinen Nädelchen schmolzen bei 223 bis 224° und waren frei von Krystallwasser.

0,1746 g, bei 100° getrocknet, enthielten 0,0484 Pt.

Berechnet für	Gefunden:
$\left[\begin{matrix} N(CH_3)_3 C_2H_4 . O . C_2H_3O \\ \mid \\ Cl \end{matrix}\right]_2 + PtCl_4$	
Pt = 27,82 Proz.	27,72 Proz.

Die wässerige Lösung des anderen Teiles des obigen Reaktionsproduktes wurde mit Goldchloridlösung versetzt und der entstandene Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Ich erhielt hierdurch ziemlich schwer lösliche, baumartig verzweigte Nadeln. Baeyer*) erhielt dieses Doppelsalz in Gestalt von „Körnern oder warzenförmig vereinigten Prismen“.

Dieses Golddoppelsalz schmilzt bei 154 bis 155° und enthält kein Krystallwasser.

0,3636 g der bei 100° getrockneten Verbindung hinterliefsen nach dem Glühen 0,1474 Au.

*) a. a. O.

Berechnet für

$N(CH_3)_3 C_2 H_4 . O . C_2 H_3O + Au Cl_3$
|
Cl

Berechnet	Gefunden
Au = 40,55 Proz.	40,53 Proz.

Während Baeyer die Acetylverbindung des Cholins schon durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Cholinchlorid in der Kälte erhielt, konnte ich bei wiederholten Versuchen die Acetylierung des Cholins erst bei 100° realisieren.

Bei einem Versuche, das Goldsalz des Acetylcholins in die Platinverbindung überzuführen, machte ich die Beobachtung, dafs die Acetylverbindung leicht in Cholin zurückverwandelt wird. Acetylcholingoldchlorid wurde zu diesem Zwecke in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, die vom Schwefelgold abfiltrierte und durch Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreite Lösung mit Platinchlorid versetzt und zur Krystallisation gebracht. Hierbei schieden sich nicht die Nädelchen des Acetylcholinplatinchlorids ab, sondern die bekannten, schönen Krystalle des Cholinplatinchlorids.

0,383 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,1216 Pt.

Berechnet für

$\left[\begin{matrix}N(CH_3)_3 C_2 H_4 . OH \\ | \\ Cl\end{matrix}\right]_2 + Pt Cl_4$

Berechnet	Gefunden:
Pt = 31,60 Proz.	31,74 Proz.

Verhalten von Cholinchlorid gegen Benzoylchlorid.

Nach den günstigen Resultaten, die die Einwirkung von Acetylchlorid auf Cholin ergeben hatte, versuchte ich auf demselben Wege zu den analogen Benzoylverbindungen zu gelangen. Zu diesem Zwecke brachte ich völlig trocknes Cholinchlorid mit einem Ueberschufs von Benzoylchlorid zusammen und erhitzte die Mischung in einem geschlossenen Gefäfse zwei Stunden lang bei der Temperatur des Wasserbades. Das überschüssige Benzoylchlorid wurde dann durch Verdampfen entfernt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Platinchloridlösung versetzt. Hierdurch wurde sofort ein hellgelbes, sehr schwer lösliches Doppelsalz ausgeschieden, das aus viel heifsem Wasser umkrystallisiert wurde. Es resultierten hierbei feine, gelbe, fadenartig gewundene Kryställchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich waren. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 206°.

0,2772 g, bei 100° getrocknet, erlitten keinen Gewichtsverlust und hinterließen nach dem Glühen 0,0652 g Pt.

Berechnet für

$$\left[\begin{array}{l}N(CH_3)_3\,C_2H_4O\,.\,C_7H_5O\\ |\\ Cl\end{array}\right]_2 + PtCl_4;$$

Gefunden:

Pt = 23,61 Proz. — 23,52 Proz.

Zur Gewinnung des Golddoppelsalzes des Benzoylcholins wurde ein Teil der Platinverbindung mit überschüssigem Chlorkalium zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wurde alsdann durch Verdampfen entfernt, der Verdampfungsrückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Goldchloridlösung versetzt. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser stellte der zunächst erhaltene Niederschlag hellgelbe, flache Nadeln dar, die sehr beständig waren und bei 183° schmolzen. Dieselben enthielten kein Krystallwasser.

0,1584 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0568 g Au.

Berechnet für

$$\begin{array}{l}N(CH_3)_3\,C_2H_4O\,.\,C_7H_5O\\ |\\ Cl\end{array} + AuCl_3$$

Gefunden:

Au = 35,98 Proz. — 35,87 Proz.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Benzoylchlorid ebenso glatt wie Acetylchlorid auf Cholin einwirkt, indem das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe im Oxäthyl durch die betreffenden Säureradikale ersetzt wird.

Verhalten des freien Cholins gegen Oxysäuren.

Die Angaben von Gram[1], welcher durch 24stündiges Erhitzen des milchsauren Cholins Neurin erhalten haben wollte, hatten E. Schmidt[2]) veranlaßt, das Verhalten der Milchsäure gegen Cholin von neuem zu untersuchen. Nach den hierbei erzielten Resultaten haben sich die Ansichten von Gram als irrtümliche herausgestellt, indem das Cholin mit Milchsäure nur in der Weise in Reaktion tritt, daß eine anhydridartige Verbindung aus zwei Molekülen Cholin und einem Molekül Milchsäure unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entsteht. Dieselbe ist von E. Schmidt als Laktocholin bezeichnet worden.

---

1) Chem. Centralbl. 1888, S. 913 f.
2) Arch. Pharm. 1891, S. 473 ff.

Nach diesen Beobachtungen schien es nicht ohne Interesse zu sein, das Verhalten des Cholins gegen andere Oxysäuren zu studieren, um hierdurch die Frage zu entscheiden, ob diese Eigenschaft nur der Milchsäure eigentümlich ist, oder ob andere Oxysäuren sich gegen Cholin der Milchsäure anolog verhalten.

a) *Verhalten von Cholin gegen Oxyessigsäure (Glykolsäure).*

1. Freies Cholin wurde in wässeriger Lösung von 4 Proz. mit Glykolsäure, welche in wenig Wasser gelöst war, genau neutralisiert und die Mischung 24 Stunden lang in einem langhalsigen, mit aufgesetztem Trichter verschlossenen Kolben im Wasserbade erhitzt. Die neutrale Reaktion hatte sich hierbei nicht verändert. Wurde die Lösung jedoch durch Eindampfen konzentriert, so reagierte sie, wie ich mich in einer Probe überzeugte, sauer. Die neutrale Mischung versetzte ich mit fast säurefreier Platinchloridlösung, um sie alsdann bei mäfsiger Temperatur zur Krystallisation einzudampfen. Es schieden sich allmählich Krystalle aus, die sich jedoch durch das Aussehen und durch den Platingehalt als Cholinplatinchlorid erwiesen.

0,2568 g, bei 100⁰ getrocknet, enthielten 0,0808 g Pt = 31,46 Proz.

Für Cholinplatinchlorid berechnen sich 31,60, für das gesuchte Glykocholinplatinchlorid 29,67 Proz. Pt.

2. Cholin wurde in derselben Weise, wie vorher, mit Glykolsäure neutralisiert und im Wasserbade 72 Stunden lang erhitzt. Die Mischung reagierte auch hiernach noch vollständig neutral, nahm jedoch beim Eindampfen ebenfalls saure Reaktion an. Das aus der neutralen Mischung gewonnene Platindoppelsalz enthielt 31,69 Proz. Pt, bestand somit auch nur aus Cholinplatinchlorid.

3. Ein dritter Versuch, eine Verbindung des Cholins mit Glykolsäure zu gewinnen, wurde in der Weise angestellt, dafs fast wasserfreies, reines Cholin mit Glykolsäure in konzentrierter, wässeriger Lösung in der Kälte neutralisiert und dieses Liquidum direkt mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt wurde. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wurde gesammelt, mit Aetheralkohol vom überschüssigen Platinchlorid befreit und bei 100⁰ getrocknet.

0,4388 g hinterliefsen nach dem Glühen 0,1394 g Pt = 31,76 Proz.

Bei diesen drei, auf verschiedene Weise angestellten Versuchen gelang es somit nicht, eine dem Laktocholin entsprechende Ver-

bindung des Cholins mit Glykolsäure zu erhalten, vielmehr resultierte bei der Ueberführung der betreffenden Mischung in das Platindoppelsalz stets nur Cholinplatinchlorid.

Berechnet für:	Gefunden: I.	II.	III.
$\left[\begin{matrix} N(CH_3)_3 C_2 H_4 OH \\ \vert \\ Cl \end{matrix}\right]_2 + PtCl_4$	31,46 Proz.,	31,69 Proz.,	31,76 Proz.
Pt: 31,60 Proz.			

b. *Verhalten von Cholin gegen Aethylidenmilchsäure.*

Zur Bestätigung der von E. Schmidt gewonnenen Resultate, neutralisierte ich wässerige, vierprozentige Cholinlösung mit Aethylidenmilchsäure und setzte die Mischung in einem mit Trichter verschlossenen Kolben 24 Stunden lang der Temperatur des Wasserbades aus. Die Mischung reagierte darauf noch vollkommen neutral. Eine Probe wurde im Wasserbade eingeengt, wobei die Mischung, je konzentrierter sie wurde, eine immer stärker werdende, saure Reaktion annahm. Die neutrale Mischung wurde in das Platindoppelsalz übergeführt. Die nach dem Eindampfen aus der Lösung sich ausscheidenden Nadeln wurden aus Wasser umkrystallisiert, wodurch ein Platindoppelsalz erhalten wurde, welches dem Aussehen nach mit der von E. Schmidt beschriebenen und mir zum Vergleich übergebenen Verbindung vollkommen übereinstimmte: „centimeterlange, säulenförmige Krystalle von mehreren Millimetern Breite und Dicke, deren beide Enden meist abgeschrägt oder dachförmig ausgebildet sind. — Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 220—221°.

0,1796 g des zwischen Fliefspapier getrockneten Salzes verloren nach längerem Trocknen bei 100° 0,0045 g an Gewicht, entsprechend 2,66 Proz. H_2O. und hinterliefsen nach dem Glühen 0,0494 g Pt. = 27,55 Proz.

Berechnet für:	Gefunden:
$\begin{matrix} Cl\,N(CH_3)_3 \\ CH_2\,CH_2\,O \text{———} \\ CH_2\,CH_2\,O\,.\,OC \\ \vert \\ Cl\,N(CH_3)_3 \end{matrix} > CH-CH_3 + PtCl_4 + 2\,H_2O$	Pt: 27,55 Proz.
Pt: 27,57 Proz.	

Beim Trocknen des Platindoppelsalzes bei 100° entweicht das Krystallwasser nur teilweise (= 2,66 Proz., während sich für 2 Moleküle H_2O = 5,1 Proz. berechnen). Das von mir dargestellte Lak-

tocholinplatinchlorid stimmt somit volltändig mit dem von E. Schmidt erhaltenen überein.

c) Verhalten des freien Cholins gegen Aethylenmilchsäure.

Ein gleicher Versuch wie mit der Aethylidenmilchsäure wurde auch mit der Aethylenmilchsäure (β-Oxypropionsäure) angestellt. Die Aethylenmilchsäure wurde aus reiner β-Jodpropionsäure durch Umsetzen mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd gewonnen und mit einprozentiger Cholinlösung bis zur neutralen Reaktion versetzt. Die Mischung wurde in der oben angegebenen Weise im Wasserbade erhitzt. Es zeigte sich, dafs die Aethylenmilchsäure mit Cholin keine dem Laktocholin isomere Verbindung bildet. Das aus der neutralen Mischung dargestellte Platinsalz zeigte nur die Zusammensetzung des Cholinplatinchlorids.

0,2168 g bei 100° getrocknet, gaben 0,0688 Pt = 31,71 Proz Cholinplatinchlorid verlangt 31,6 Proz. Pt.

d) Verhalten von Cholin gegen Oxyisobuttersäure.

Wässrige Cholinlösung (1 : 25) wurde mit Oxyisobuttersäure neutralisiert und in derselben Weise, wie bei den vorhergehenden Versuchen, 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die neutrale Lösung, welche beim Eindampfen saure Reaktion annahm, wurde alsdann ebenfalls in die Platinverbindung übergeführt. Die zuerst erhaltenen Nadeln nahmen nach dem Umkrystallisieren aus heifsem Wasser dieselbe Gestalt an, wie sie das Laktocholinplatinchlorid besitzt. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 221°.

0,340 g, über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,0922 g Pt.

0,3384 g über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren nach längerem Trocknen bei 100° 0,004 an Gewicht = 1,18 Proz. H_2O und hinterliefsen nach dem Glühen 0,0918 gr Pt.

Bei der Elementaranalyse ergaben 0,2272 g der über Schwefelsäure getrockneten Platinverbindung 0,1928 g CO_2 und 0,0986 g H_2O

Berechnet für:

$$\left[\begin{array}{l} Cl\,.\,N(CH_3)_3 \\ \quad | \\ C_2H_4O\text{—} \\ C_2H_4O\,.\,OC \end{array} {>}C{<}\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \quad | \\ Cl\,.\,N(CH_3)_3 \end{array}\right] + PtCl_4 + 2\,H_2O$$

C : 23,34 Proz.
H : 5,00 „
Pt : 27,03 „

Gefunden:

	I.	II.
C :	23,14	—
H :	4,82	—
Pt :	27,12	27,12

Die zwei Moleküle Krystallwasser, welche diese Verbindung enthält, sind, wie beim Laktocholinplatinchlorid, sehr fest gebunden und können daher durch Trocknen bei 100° nur teilweise entfernt werden.

Zur weiteren Charakterisierung des Oxyisobutyrocholins versuchte ich die oben beschriebene Platinverbindung desselben in das Goldsalz überzuführen. Zu diesem Zwecke dampfte ich die wässerige Lösung des Oxyisobutyrocholinplatinchlorids mit Chlorkalium im Ueberschufs zur Trockne ein, extrahierte den Rückstand mit Alkohol und versetzte die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückgebliebene Masse mit Goldchloridlösung. Ich erhielt ein in gelben Nadeln krystallisierendes Golddoppelsalz, das sich aber bei der Analyse nur als Cholingoldchlorid erwies.

0,2804 g, bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet, gaben 0,1245 g Au = 44,40 Proz.

Nach diesem negativen Resultate versuchte ich die Golddoppelverbindung des Oxyisobutyrocholins in der Weise zu erhalten, dafs ich zu der Cholin und Oxyisobuttersäure enthaltenden Mischung, nachdem sie 6 Tage lang im Wasserbade erwärmt war, direkt Goldchloridlösung zusetzte. Aus der etwas eingeengten Lösung schieden sich allmählich gelbe Nadeln ab, die dem Cholingoldchlorid sehr ähnlich sahen.

0,1452 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0644 g Au.

Berechnet für	Gefunden: I.	Gefunden: II.
$N(CH_3)_3C_2H_4 . OH$ / | / Cl $+ AuCl_3$		
Au: 44,41 Proz.	Au: 44,40,	44,35 Proz.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs die Oxyisobuttersäure unter den angeführten Bedingungen sich dem Cholin gegenüber genau so verhält, wie die Aethylidenmilchsäure. Das Platinsalz des Oxyisobutyrocholins in das Goldsalz überzuführen, sowie letzteres direkt zu gewinnen, lieferte bis jetzt ebenso wie bei dem Laktocholin nur ein negatives Resultat.

Die Bildung des Oxyisobutyrocholins illustriert folgende Gleichung:

$$2\,[OH . N(CH_3)_3 CH_2 . CH_2 . OH] + (CH_3)_2 = C < {OH \atop COOH}$$

$$= \begin{matrix} OH . N(CH_3)_3 \\ | \\ CH_2 . CH_2 . O \text{——} \\ CH_2 . CH_2 . O . OC \\ | \\ OH . N(CH_3)_3 \end{matrix} > C < {CH_3 \atop CH_3} + 2\,H_2O.$$

e) *Verhalten von Cholin gegen Oxyvaleriansäure.*

Neutralisiert man 4 prozentige Cholinlösung mit Oxyvaleriansäure und erhitzt die Mischung sechs Tage lang im Wasserbade, so erhält man mit Platinchlorid eine Verbindung, welche die Zusammensetzung

$$\left[\begin{array}{l} Cl\,.\,N\,(CH_3)_3 \\ \quad \begin{array}{l} CH_2\,.\,CH_2\,O \text{———} \\ CH_2\,.\,CH_2\,O\,.\,OC \end{array} > C_4\,H_8 + Pt\,Cl_4 + 2\,H_2O \\ Cl\,.\,N\,(C\,H_3)_3 \end{array}\right]$$

besitzt. Sie krystallisiert in langen, kompakten Nadeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 223 und 224 °. 0,2596 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren nach längerem Trocknen bei 100 ° 0,010 g an Gewicht (= 3,84 Proz. H_2O) und hinterliefsen nach dem Glühen 0,069 g Pt.

Berechnet für obige Verbindung (+ 2 H_2O)	Gefunden:
Pt: 26,51 Proz.	Pt: 26,57 Proz.

Auch dieses Platindoppelsalz verliert nach längerem Trocknen bei 100 ° nur einen Teil seines Krystallwassers. Für 2 Moleküle H_2O berechnen sich 4,90 Proz., während nur 3,84 Proz. gefunden wurden.

Von dem Versuche, das der Platinverbindung entsprechende Golddoppelsalz zu gewinnen, nahm ich Abstand, in Erwägung der negativen Resultate, die bei den Verbindungen des Cholins mit Aethylidenmilchsäure und Oxyisobuttersäure erzielt wurden.

f) *Verhalten von Cholin gegen Salicylsäure.*

Cholin wurde in 4 prozentiger Lösung mit Salicylsäure neutralisiert, wobei sich die Salicylsäure mit Leichtigkeit in der Cholinlösung auflöste, und die Mischung 6 Tage lang auf dem Wasserbade in einem Kolben, der mit einem Trichter verschlossen war, erwärmt. Das Gemisch reagierte neutral, wurde es aber durch Eindampfen konzentriert, so nahm es, im Gegensatz zu den vorher mit Cholin und Oxysäuren der Fettreihe gemachten Beobachtungen, infolge einer Verflüchtigung der Salicylsäure mit den Wasserdämpfen eine stark alkalische Reaktion an.

Die neutrale Lösung wurde mit Platinchlorid versetzt, wobei sofort freie Salicylsäure in kleinen Krystallen ausgeschieden wurde.

Die erhaltene Platinverbindung glich in dem Aussehen und in der Zusammensetzung vollkommen dem Cholinplatinchlorid. Gefunden: Pt 31,60 Proz.; berechnet 31,60 Proz.

Es war somit auf diesem Wege eine Verbindung des Cholins mit Salicylsäure nicht erhalten worden.

Ich habe dann einen weiteren Versuch in der Weise angestellt, dafs ich Cholin in ziemlich konzentrierter Lösung mit Salicylsäure neutralisierte und diese Mischung, ohne vorher zu erwärmen, mit säurefreiem Platinchlorid versetzte.

Das mit freier Salicylsäure vermischte, direkt ausgeschiedene Platinsalz wurde alsdann mit Aetheralkohol gewaschen. Nach dem Trocknen zeigte es jedoch ebenfalls die Zusammensetzung des Cholinplatinchlorids. Gefunden 31,63 Proz. Pt.

Nach den vorstehenden Beobachtungen gewinnt es den Anschein, als ob alle Oxysäuren der Milchsäurereihe, welche die Hydroxylgruppe in der α-Stellung enthalten, mit Ausnahme der Glykolsäure, mit Cholin Verbindungen eingehen, welche sich aus 2 Mol. Cholin und 1 Mol. der betreffenden Oxysäure minus 2 H_2O zusammensetzen. Dieselben liefern Platindoppelsalze, die anscheinend in demselben System krystallisieren und 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Krystallwasser läfst sich durch Erhitzen bei 100° nur teilweise entfernen. Die Schmelzpunkte der Platinsalze zeigen eine gewisse Regelmäfsigkeit.

Laktocholinplatinchlorid schmilzt bei 220—221°; Oxyisobutyrocholinplatinchlorid bei 221°, Oxyvalerocholinplatinchlorid bei 223 bis 224°.

Die freien, anhydridartigen Verbindungen nehmen beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösungen saure Reaktion an und sind sehr unbeständig. Es gelingt nicht, ihre Golddoppelverbindungen herzustellen, da unter den verschiedensten Bedingungen stets nur die Goldverbindung des Cholins gewonnen wird.

Oxysäuren der Milchsäurereihe, deren Hydroxyl der Carboxylgruppe nicht benachbart ist, geben dagegen anscheinend keine, den aus α-Oxysäuren und Cholin entstehenden anhydridartigen Körpern analoge Verbindungen. Auch konnte durch Zusammenbringen von Salicylsäure mit Cholin eine jenen entsprechende Verbindung nicht erhalten werden.

Die Versuche sollen noch auf andere Oxysäuren ausgedehnt werden.

Destillationsversuche mit Cholin.

Ueber das Verhalten des Cholins bei der Destillation liegen, wie aus dem Nachstehenden hervorgeht, Versuche von Arndt, Wurtz und Harnack vor, deren Resultate jedoch wesentlich von einander abweichen. In Erwägung dieses Umstandes habe ich zur Klärung dieser Widersprüche das Cholin unter verschiedenen Bedingungen der Destillation unterworfen.

Zunächst gab mir die sonderbare Beobachtung, welche E. M. Arndt*) gelegentlich der Untersuchung der Brechwurzel über die Flüchtigkeit des Cholins gemacht zu haben glaubt, Veranlassung, diese Versuche zu wiederholen und auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

E. M. Arndt erhitzte ein Gemisch aus Brechwurzel, Natriumcarbonat und Eisenchlorid mit Wasser und etwas Alkohol am Rückflufskühler, destillierte dann ab und fing das Destillat in Salzsäure auf. Nach dem Einengen des salzsauren Destillats und darauffolgendem Destillieren desselben mit Natronlauge erhielt Arndt Trimethylamin. Wesentlich anders soll sich dagegen das Resultat gestaltet haben, als das erste, in Salzsäure aufgefangene Destillat nach dem Eindampfen mit Barythydrat der Destillation unterworfen wurde. Hierdurch soll eine Base unzersetzt überdestillieren, ohne dafs dabei ein Geruch nach Trimethylamin auftritt.

Ich habe den bezüglichen Versuch zunächst in folgender Weise angestellt:

5 g reines Cholinchlorid wurden in wenig Wasser gelöst und in einer kleinen, tubulierten, mit Liebig'schem Kühler verbundenen Retorte mit einer gesättigten Lösung von Barythydrat im Ueberschufs der Destillation unterworfen. Die Destillation wurde auf dem Drahtnetz bei anfangs mäfsiger, dann nach und nach gesteigerter Temperatur ausgeführt.

Dafs durch Barythydrat Cholin aus salzsaurer Lösung als freie Base eliminiert wird, ist wohl selbstverständlich. Dafs aber Cholin bei der darauffolgenden Destillation unzersetzt übergeht, mufs ich als einen Irrtum bezeichnen, da schon der bei Ausführung dieser

*) Inauguraldissertat. Berlin 1890. Apotheker-Zeitung 1890. No. 102, S. 789 f.

Operation auftretende Geruch nach Trimethylamin die eintretende Zersetzung desselben dokumentiert. Ich habe das bei der Destillation entwickelte Gas in Salzsäure aufgefangen und das Platindoppelsalz daraus dargestellt. Davon enthielten:

0,3427 g (bei 100° getrocknet) 0,1262 g Pt.

Berechnet für: $[N(CH_3)_3, HCl]_2 + PtCl_4$	Gefunden:
Pt: 36,87 Proz.	36,82 Proz.

Aus der Mutterlauge des erhaltenen Trimethylaminplatinchlorids war keine andere Verbindung zu erhalten.

Bei diesem Versuche, welcher analog dem von Arndt ausgeführt worden war, war somit keine Spur von Cholin unzersetzt übergegangen.

Im Anschluſs an obigen Versuch habe ich zu konstatieren versucht, ob das freie Cholin überhaupt mit Wasserdämpfen überdestilliert, wie man wohl nach den Angaben von Arndt erwarten sollte.

Reines, freies Cholin, aus dem Chlorid mittelst feuchten Silberoxyds erhalten, wurde zu diesem Behufe im Verhältnis von 1 : 25 in Wasser gelöst und diese Lösung aus einer mit Kühler versehenen Retorte destilliert. — Es ging zunächst reines Wasser über. In den fraktioniert aufgefangenen Anteilen des Destillats war eine alkalische Reaktion nicht wahrzunehmen, ebensowenig machte sich der Geruch nach Trimethylamin bemerkbar. Nachdem jedoch das Wasser zum gröſsten Teil übergegangen war, entwickelten sich Trimethylamindämpfe, die in vorgelegtem, gekühltem Wasser aufgefangen wurden. Gleichzeitig verdichtete sich schon in dem Kühler, wenn auch nur in wenigen Tropfen, eine Flüssigkeit, die sich in dem Wasser der Vorlage auflöste. Die Destillation wurde nur so weit fortgesetzt, daſs noch ein Rückstand in der Retorte verblieb Letzterer wurde nach Ansäuern mit Salzsäure und Umwandlung in das Platindoppelsalz als unzersetztes Cholin charakterisiert.

Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert. Als dies geschehen war, machte sich in der Flüssigkeit ein eigentümlicher, stechender, nicht gerade unangenehmer Geruch bemerkbar. Ich suchte diesen Körper, welchem die Mischung ihren eigentümlichen Geruch verdankte, von dem salzsauren Trimethylamin bezw. den noch in der Mischung etwa vorhandenen Körpern dadurch zu trennen,

dafs ich einen Dampfstrom durch die Flüssigkeit leitete. Ich erhielt auf diese Weise ein wässeriges Destillat, welches neutral reagierte, und dessen Geruch mit dem zuerst wahrgenommenen identisch war. Da dieser Geruch Aehnlichkeit mit dem der Aldehyde besafs, führte ich einige Reaktionen aus, die die eventuelle Gegenwart einer derartigen Verbindung darthun konnten.

1. Eine Probe der Flüssigkeit wurde mit schwach ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt: die Silberlösung wurde nach einiger Zeit reduziert, eine Spiegelbildung trat dabei jedoch nicht auf.

2. Mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung wurde sofort wieder intensiv rotviolett gefärbt.

3. Eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat wurde entfärbt.

4. Eine mit Natronlauge schwach alkalisch gemachte Lösung von Diazobenzolsulfosäure gab mit der mit Natronlauge versetzten Flüssigkeit nach einiger Zeit eine Rotviolettfärbung.

5. Salzsaures m-Diamidobenzol wurde intensiv gelb gefärbt.

Nach diesem Ergebnis ist es wahrscheinlich, dafs neben den anderen Körpern, die bei der Destillation von Cholin auftreten, auch eine aldehydähnliche Substanz gebildet wird, bezw. dafs dabei eine Verbindung entsteht, die sich in ihrem Verhalten gegen diese Reagentien wie ein Aldehyd verhält. Ich komme später auf diesen Körper nochmals zurück.

Das von dem aldehydartigen Körper befreite Destillat wurde, nachdem es etwas eingeengt war, mit Platinchloridlösung versetzt. Ich erhielt aufser dem, in ziemlich reichlicher Menge gebildeten Trimethylaminplatinchlorid noch eine geringe Menge eines anderen Platindoppelsalzes, das sich nur äufserst schwierig von dem erstgenannten trennen liefs. Ich las die Krystalle des Trimethylaminplatinchlorids, so gut es ging, aus und verwandte einen Teil davon zu einer Platinbestimmung, wobei 0,3427 g = 0,1244 g Pt = 36,72 Proz. lieferten.

Berechnet für: $[N(CH_3)_3 . HCl]_2 + PtCl_4$	Gefunden:
Pt: 36,87 Proz.	36,72 Proz.

Die wenigen kleinen Krystalle des anderen Salzes, die mit Trimethylaminplatinchlorid verunreinigt waren, führte ich behufs weiterer Kennzeichnung in das Goldsalz über. Nach öfterem Umkrystallisieren erhielt ich kleine, gelbe Nadeln, die anscheinend rein

waren. Es enthielten 0,1898 g = 0,0874 g Au, entsprechend einem Gehalte von 46,04 Proz., der dem des Neuringoldchlorids nahe kommt; letztere Verbindung verlangt 46,29 Proz. Au.

Der dritte Destillationsversuch wurde mit wasserfreiem Cholin ausgeführt. Das hierzu verwendete freie Cholin war aus dem reinen Chlorid durch Silberoxyd gewonnen und, nachdem die wässerige Lösung zur Sirupdicke eingedampft war, durch längeres Stehenlassen über Schwefelsäure vollständig von Wasser befreit worden. Die Destillation selbst führte ich in derselben Weise aus, wie bei den vorher beschriebenen Versuchen, dieselbe wurde aber hier weiter fortgesetzt.

Nach kurzem Erhitzen machte sich schon der Geruch nach Trimethylamin bemerkbar. Letzteres fing ich in einer gekühlten Vorlage, die mit Wasser beschickt war, auf. In dem Rohr des Kühlers kondensierte sich wieder eine gelbliche Flüssigkeit, ähnlich der, welche ich schon beim vorhergehenden Versuche wahrgenommen hatte. Dieselbe konnte jedoch ihrer geringen Menge wegen nicht näher charakterisiert werden. Wahrscheinlich bestand sie aus Glykol, dem Polyäthylenglykole beigemischt waren, die aus Glykol durch Fixierung von Aethylenoxyd gebildet werden.[2])

Als nach der Beendigung der Destillation das Destillat mit Salzsäure neutralisiert war, besafs es denselben eigentümlich stechenden Geruch, der auch bei der Destillation der wässerigen Cholinlösung auftrat. Ich trieb diese Verbindung wieder durch Destillation mit Wasserdampf über, um dieselbe weiter zu charakterisieren, während die davon befreite Flüssigkeit eingeengt und mit Platinchloridlösung versetzt wurde. Es schieden sich auch hier zwei verschiedene Doppelsalze aus, von denen das eine in der Form des Cholinplatinchlorids krystallisierte. Nachdem diese Krystalle ausgelesen, gelang es mir noch einige kleine Oktaëder zu isolieren, die Aehnlichkeit mit Neurinplatinchlorid zeigten. Ich konnte von dem letzteren Salze nur die Bestimmung des Schmelzpunktes ausführen; derselbe lag zwischen 211 und 212 ^{0}. Neurinplatinchlorid schmilzt bei 213—214 ^{0}.

Das in gröfserer Menge gebildete Platinsalz erwies sich in der That als Cholinplatinchlorid. Dasselbe war wasserfrei, es enthielten 0,1918 g = 0,0608 Pt = 31,69 Proz. Berechnet sind 31,60 Proz. Pt.

---

[2]) Vergl. Wurtz, Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, S. 200 f.

Als Rückstand war im Retortenhalse eine geringe Menge eines gelbbraunen, dicken, nach einiger Zeit verharzenden Oeles zurückgeblieben. Diesen Rückstand konnte ich jedoch der geringen Menge wegen nicht untersuchen. Dagegen habe ich versucht, jenen aldehydartigen Körper zu charakterisieren, ohne jedoch zu einem greifbaren Resultate zu gelangen. Ich mufste annehmen, dafs, falls ich es mit einem Aldehyd zu thun hätte, sich durch Oxydation desselben die entsprechende Säure bilden würde, durch deren Bestimmung dann auch die chemische Natur des fraglichen Aldehyds erkannt werden konnte. Ich verfuhr zu diesem Zwecke in der Weise, dafs ich die wässerige Lösung jenes Körpers mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat so lange versetzte, bis letztere nicht mehr entfärbt wurde. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds wurde zu der die eventuell gebildete Säure enthaltenden Lösung verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und versucht, die Säure mit Wasserdampf überzutreiben. Dies liefs sich jedoch nicht realisieren; das Destillat zeigte durchaus keine saure Reaktion. Ich suchte daher die Säure dadurch zu gewinnen, dafs ich den Destillationsrückstand zunächst mit Natronlauge neutralisierte und die Flüssigkeit zur Trockne verdampfte. Den trocknen Rückstand durchfeuchtete ich mit verdünnter Schwefelsäure und suchte nun die eventuell vorhandene, organische Säure mit Aether auszuschütteln. Dies war jedoch ebenfalls erfolglos. Das Gleiche gilt von einem weiteren Versuche, der mit Alkohol an Stelle von Aether ausgeführt wurde.

Vergleiche ich nun die bei den Destillationsversuchen mit Cholin von mir gemachten Beobachtungen mit den Resultaten, die vor meinen Untersuchungen von verschiedenen Seiten gewonnen sind, so finde ich, dafs meine Ergebnisse mit den früher erzielten nur teilweise im Einklange stehen.

Zunächst mufs ich der Behauptung des Herrn E. M. Arndt entgegentreten, dafs das Cholin eine flüchtige Base sei. Schon Wurtz[1]) sagt: „. . . . man kann unmöglich annehmen, dafs eine solche Ammoniumbase wie das Neurin (bei ihm gleich Cholin) unverändert überdestilliere.“ Diese Voraussetzung hat Wurtz durch direkte Versuche bewiesen. Dafs Barythydrat eine andere Wirkung

[1]) Ann. Chem. Suppl. VI, S. 201.

auf Cholin ausüben soll wie Aetznatron, ist an sich schon sehr unwahrscheinlich. Da das Cholin sich schon beim Erhitzen zersetzt, so wird diese Zersetzung bei Gegenwart einer stärkeren, anorganischen Base noch viel leichter vor sich gehen.

Was meinen zweiten Versuch betrifft, das Cholin in wässeriger Lösung der Destillation zu unterwerfen, so kann ich die Wurtz'schen[2]) Untersuchungen nur bestätigen. Wie jener Forscher, beobachtete auch ich, dafs man die verdünnte, wässerige Lösung des Cholins im Kochen erhalten kann, ohne dafs sie eine merkliche Zersetzung erleidet. Wird die Lösung aber stark konzentriert, so tritt eine Zersetzung ein, und zwar entsteht dabei Trimethylamin und Glykol, bezw. Aethylenoxyd.

In Bezug auf jenen, die Aldehydreaktionen gebenden Körper, dessen Auftreten unter obigen Bedingungen beobachtet wurde, mufs ich es dahingestellt sein lassen, ob in demselben in der That ein Aldehyd vorlag, umsomehr, als es mir nicht gelungen ist, die entsprechende Säure zu gewinnen. Wie erwähnt, entsteht nach Wurtz beim Erhitzen von Cholin Glykol. Es ist nun bekannt, dafs Glykole schon beim starken Erhitzen unter Austritt von Wasser in Aldehyde übergehen können. Die gleiche Erscheinung könnte daher auch in diesem Falle eingetreten sein. Allerdings wäre dann unter den obwaltenden Bedingungen die Bildung von Acetaldehyd zu erwarten gewesen, mit welchem der fragliche Körper auch in dem Geruche und in den Reaktionen Aehnlichkeit hatte. Acetaldehyd dürfte jedoch kaum in diesem Falle vorgelegen haben, da bei der Oxydation weder Essigsäure, noch eine andere flüchtige Säure resultierte.

Die Destillation von vollkommen entwässertem, reinem Cholin verläuft in etwas anderer Weise, wie die beiden oben beschriebenen Destillationsversuche. Ich konnte hierbei die Gegenwart von Cholin im Destillate konstatieren, aufserdem fand sich, wie erwähnt, auch hier ein aldehydartiger Körper vor, sowie eine Base, von welcher der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes bei 211—212^{0} lag. In der Retorte verblieb eine geringe Menge eines dicken, braungelben Oeles.

Was die Gegenwart von Cholin im Destillate betrifft, so bin ich der Ansicht von Wurtz[3]), dafs sich bei der Zersetzung des

[2]) Ann. Chem. Suppl. VI, S. 200 f.
[3]) a. a. O.

Cholins aus dem zunächst gebildeten Glykol durch Austritt von Wasser Aethylenoxyd gebildet hat, welches sich dann mit dem Trimethylamin bei Gegenwart von Wasser wieder zu Cholin vereinigt:

$$N(CH_3)_3 + C_2H_4O + H_2O = \begin{matrix} N(CH_3)_3C_2H_4OH \\ | \\ OH \end{matrix}$$

Das Auftreten eines aldehydartigen Körpers scheint Wurtz beim Erhitzen von Cholin nicht bemerkt zu haben, wenigstens erwähnt er in seinen Abhandlungen nichts davon. Ich war geneigt, anzunehmen, dafs der eigentümliche Geruch, bezw. die oben angeführten Reaktionen dem Aethylenoxyd zuzuschreiben sind, da letzteres verschiedene Eigenschaften mit den Aldehyden teilt.[4]) Ich habe mich in der That auch überzeugt, dafs sich reines Aethylenoxyd ebenso wie die Aldehyde gegen fuchsinschweflige Säure verhält, dafs Lösungen von Diazobenzolsulfosäure, wie auch von m-Diamidobenzol in derselben Weise dadurch gefärbt werden, wie es für die Aldehyde charakteristisch ist. Dabei ist allerdings zu bemerken, dafs die Reaktionen mit Aethylenoxyd viel langsamer eintreten, als es bei den Aldehyden der Fall ist. Meine Vermutung, dafs der fragliche, aldehydartige Körper mit Aethylenoxyd identisch sei, schien jedoch aus folgenden Gründen unrichtig zu sein: Zur Kondensierung des Destillats war die Vorlage stets mit Wasser beschickt gewesen. Aethylenoxyd aber soll bei Gegenwart von Wasser ziemlich rasch ein Molekül H_2O aufnehmen und sich dabei in Glykol verwandeln; der eigentümliche Geruch hätte daher, wenn er von Aethylenoxyd hergerührt hätte, nach kurzer Zeit verschwinden müssen. Dies war jedoch nicht der Fall. Ja sogar als die trimethylaminhaltige Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure der Destillation unterworfen wurde, zeigte das Destillat noch den unveränderten Aldehydgeruch. Direkte Versuche mit verdünnter wässeriger Aethylenoxydlösung haben aber gelehrt, dafs sich eine derartige Flüssigkeit längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahren läfst, ohne dafs der eigenartige, charakteristische, an Aldehyd erinnernde Geruch verschwindet. Auch wenn eine derartige Lösung, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, destilliert wird, zeigt das Destillat noch jenen Geruch. Nach diesen Beobachtungen

[4]) vergl. Wurtz, Ann. Chem. 110, S. 127.

erscheint es daher wahrscheinlich dafs jener aldehydähnliche Körper doch wohl im Wesentlichen nur als Aethylenoxyd, dessen Bildung unter obigen Versuchsbedingungen leicht verständlich ist, anzusprechen ist.

Nach den wenigen Beobachtungen, welche an der zweiten, im Destillat von wässerigem, wie wasserfreiem Cholin vorhandenen Base gemacht wurden, könnte man vermuten, dafs sich aus einem Teile des Cholins durch Wasserabspaltung eine kleine Menge Trimethylvinylammoniumhydroxyd, Neurin, gebildet habe. Denn das Golddoppelsalz dieser Base verlangt 46,29 Proz. Au, während ich 46,04 Proz. fand. Auch das in Oktaëdern krystallisierende Platinsalz des Neurins schmilzt bei 213—214°,*) während ich den Schmelzpunkt jener kleinen Oktaëder bei 211—212° fand. In dieser Vermutung bestärkte mich eine Beobachtung von Harnack,**) welcher freies Cholin sowohl, als auch das Chlorid dieser Base der trocknen Destillation unterwarf. Harnack stellte, nachdem er das zunächst erhaltene Destillat mit Barythydrat von Neuem destilliert hatte, aus dem nun gewonnenen Destillate ein Golddoppelsalz dar, aus dessen Analyse er die Formel $N(CH_3)_2C_2H_4 . OH$ ableitet, eines Körpers, der als Oxäthyldimethylamin zu bezeichnen sein würde. Das Golddoppelsalz desselben soll das Molekulargewicht 428 besitzen, aus dem sich berechnen für C: 11,21 Proz., H: 2,80 Proz., Au: 45,80 Proz. Gefunden wurden von Harnack: C: 10,88 Proz., H: 3,09 Proz., Au: 46,28 Proz. Von mir wurden gefunden: Au: 46,04 Proz. Vergleichen wir diese Daten mit den für Neuringoldchlorid erforderlichen Prozentzahlen, welche für C: 14,34, H: 2,82, Au: 46,29 betragen müfsten, so bemerken wir eine grofse Differenz nur im Kohlenstoffgehalt, während Gold- und Wasserstoffgehalt ziemlich genau auf Neuringoldchlorid passen würden. Dabei arbeitete Harnack mit unreinem Material, wie er in seiner Arbeit ausdrücklich bemerkt. Die eine Goldbestimmung und die eine Elementaranalyse Harnack's können daher wohl nicht als streng beweisend für Oxäthyldimethylamin anzusehen sein. Dabei bin ich jedoch weit entfernt, die von mir beobachtete Base auf Grund der wenigen Versuchsdaten als Neurin anzusprechen, obschon die Bildung des

*) Bode, Inauguraldissertation. Marburg 1889.
**) Archiv experim. Path. Pharm. V., S. 182 f.

letzteren aus Cholin näher liegt als die des Oxäthyldimethylamins. Wenn Harnack*) dagegen meint, Wurtz habe die gleiche Base, wie er, in den Händen gehabt, habe dieselbe jedoch fälschlich für Cholin gehalten, so mufs ich dieser Annahme widersprechen, da sich thatsächlich in der Vorlage Cholin vorfindet, wie ich durch die Analyse des höchst charakteristischen Platindoppelsalzes nachweisen konnte. Aufserdem ist dieses Doppelsalz in seinem Aussehen und in der Art seiner Abscheidung so charakteristisch, dafs eine Verwechselung dieser Verbindung mit einer anderen kaum möglich ist.

Verhalten von Cholin gegen Salpetersäure.

O. Schmiedeberg und E. Harnack[1]) gewannen durch Einwirkung von konzentriertester Salpetersäure auf Cholin, welches sie teils aus Hühnereiern, teils auf synthetischem Wege aus Aethylenchlorhydrin und Trimethylamin dargestellt hatten, neben anderen Produkten eine Base, die ihrer spezifisch giftigen Wirkung nach mit dem Muscarin, jenem äufserst giftigen Prinzip des Fliegenpilzes, identisch war. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Cholin soll nach Angabe der genannten Forscher dagegen eine Verbindung entstehen, die als ein Nitroderivat derjenigen Base aufzufassen wäre, die Harnack[2]) bei der trockenen Destillation des Cholins bezw. dessen Chlorids erhalten haben will. Jene Base soll, wie ich früher erwähnte, unter Austritt einer Methylgruppe aus Cholin entstanden sein, der Nitroverbindung würde also die Konstitution $N(CH_3)_2C_2H_4 . ONO_2$ zuzuerteilen sein. Muscarin soll durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Cholin kaum in Spuren gebildet werden, während Betaïn, welches bei gemäfsigter Oxydation des Cholins fast ausschliefslich auftritt, von Schmiedeberg und Harnack nicht beobachtet wurde.

Ich bin der Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf Cholin von neuem wieder näher getreten, um das hierbei gebildete Muscarin mit dem Fliegenpilzmuscarin und dem von Berlinerblau dargestellten muscarinartigen Körper vergleichen zu können.

---

*) a. a. O.

1) Archiv f. experim. Path. und Pharm. VI., S. 100 f.

2) ibid. V, S. 187.

a) *Einwirkung von konzentrierter (sp. G. = 1,4) Salpetersäure auf Cholin.*

Wie Schmiedeberg und Harnack[3]) benutzte auch ich hierzu als Ausgangsmaterial das Cholinplatinchlorid. Ich löste zunächst das fein gepulverte Cholinplatinchlorid in konzentrierter Salpetersäure (1,4 sp. G.) auf, dampfte dann die Lösung im Wasserbade zur Trockne ein, um den Rückstand dann weiter auf dem Drahtnetze über einer sehr kleinen Flamme unter fortwährendem Umrühren durch vorsichtiges Erhitzen möglichst von Salpetersäure zu befreien. Die trockne Masse wurde dann zur vollkommenen Entfernung der noch vorhandenen Spuren von Salpetersäure mit Alkohol ausgewaschen und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, um unoxydiertes Cholinplatinchlorid, welches in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist, von dem gebildeten Muscarinplatinchlorid zu trennen. Die mit kaltem Wasser erzielte Lösung wurde wieder zur Trockne verdampft und von neuem in vorbeschriebener Weise mit konzentrierter Salpetersäure behandelt. Die erhaltenen Oxydationsprodukte wurden schliefslich in heifsem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die daraus gewonnenen Krystalle durch Umkrystallisieren gereinigt.

Nach Schmiedeberg und Harnack[4]) tritt dieses Muscarinplatinchlorid in Form von mehr oder weniger gut ausgebildeten Oktaëdern auf, welche selten die Gröfse eines Stecknadelkopfes überschreiten. Zuweilen sollen die oktaëdrischen Formen zu eigentümlichen, spitz zulaufenden, federfahnenähnlichen Aggregaten vereinigt sein. Ich erhielt ebenfalls beide Krystallformen, machte dabei aber die Beobachtung, dafs man beim Umkrystallisieren der Oktaëder auch stets wieder Oktaëder erhält, dafs andererseits aber die federfahnenähnlichen Gebilde beim Umkrystallisieren wieder dieselbe Form annehmen. Um beide Formen von Krystallen gesondert analysieren zu können, trennte ich dieselben durch Auslesen, indem ich vermutete, es könnte sich hier um zwei verschiedene Verbindungen handeln.

---

[3]) Arch. f. experim. Path. und Pharm. VI, S. 105.
[4]) a. a. O.

Zunächst analysierte ich die in wohl ausgebildeten Oktaëdern erhaltene Verbindung, deren Krystalle ich allerdings trotz vieler darauf verwandten Mühe ebenfalls nicht gröfser züchten konnte als bis zur Gröfse eines Stecknadelkopfes.

Dieses Platinsalz schmilzt nicht scharf bei 240° unter Zersetzung. Die Analyse ergab folgende Daten:

Das Platinsalz erleidet beim Trocknen bei 100° kaum einen Gewichtsverlust.

I. 0,2088 g bei 100° getrocknet, gaben 0,0596 Pt.
II. 0,1888 g bei 100° getrocknet, gaben 0,054 g Pt.
III. 0,2426 g bei 100° getrocknet, gaben 0,069 g Pt.
IV. 0,4404 g bei 100° getrocknet, gaben 0,2854 g CO_2 und 0,1953 g. H_2O.
V. 0,3360 g bei 100° getrocknet, gaben 0,4222 g AgCl.

Berechnet für:

$$\left[\begin{matrix} N(CH_3)_3CH_2 . CH{<}^{OH}_{OH} \\ | \\ Cl \end{matrix}\right]_2 + PtCl_4 + 2H_2O$$

		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	= 17,55	—	—	—	17,66	—
H	= 4,82	—	—	—	4,92	—
Cl	= 31,17	—	—	—	—	31,07
Pt	= 28,45	28,54	28,60	28,44	—	—

Zur Gewinnung des Golddoppelsalzes des Muscarins versetzte ich eine wässerige Lösung des Muscarinplatinchlorids mit Chlorkalium im Ueberschufs, dampfte die Mischung im Wasserbade zur Trockne ein und extrahierte den Rückstand mit erwärmtem Alkohol. Nachdem der Alkohol verjagt, wurde das so erhaltene Chlorid in wenig Wasser gelöst und mit Goldchloridlösung versetzt. Es entstand in der konzentrierten Lösung sofort ein Niederschlag, der aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Ich erhielt so ein Golddoppelsalz, welches in hellgelben, glänzenden Blättchen krystallisierte. Ein konstanter Schmelzpunkt dieser Verbindung war nicht zu ermitteln. Dieselbe fängt bei 174° an zusammenzusintern, schmilzt dann nach und nach und zersetzt sich bei ungefähr 232°.

Dieses Goldsalz enthält kein Krystallwasser.

0,120 g. bei 100° getrocknet, hinterliefsen nach dem Glühen 0,0512 g Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$N(CH_3)_3\,CH_2\,CH<^{OH}_{OH} + AuCl_3$ (N–Cl)	42,66 Proz.

Au = 42,82 Proz.

Nach diesen Resultaten stimmen meine Beobachtungen mit den von Schmiedeberg und Harnack erhaltenen Daten in Bezug auf die Platin- und Goldverbindung des aus Cholin gewonnenen Muscarins vollkommen überein.

Näheres über dieses Muscarin wird noch in dem die Muscarine speziell behandelnden Teile dieser Arbeit besprochen werden.

Die in Vorstehendem erwähnten federbartartig gruppierten Krystalle, welche sich aus dem Muscarinplatinchlorid ausschieden, sind von Schmiedeberg und Harnack ebenfalls für Muscarin gehalten worden. Bei weiterer Prüfung hat sich diese Verbindung jedoch als ein Cholinabkömmling herausgestellt, welcher in der Weise entstanden ist, dafs an Stelle des Wasserstoffatomes in der Hydroxylgruppe des Oxäthyls im Cholin eine Nitrosogruppe eintrat und auf diese Weise ein Salpetrigsäure-Cholinäther gebildet wurde. Das Platindoppelsalz dieser Verbindung ist in seinem Verhalten in Bezug auf die Löslichkeit dem des Muscarins sehr ähnlich, doch ist es sehr charakteristisch für dasselbe, dafs es nie in jenen kleinen Oktaëdern vorkommt, wie es für das Muscarinplatinchlorid eigentümlich zu sein scheint. Die Krystalle sind sehr beständig, sie enthalten, wie das Muscarinplatinchlorid, 2 Moleküle Krystallwasser, die durch längeres Trocknen bei 100° nicht zu entfernen sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 223 bis 224°, wobei Zersetzung eintritt.

0,3884 g dieses bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes gaben 0,111 g Pt.

0,2294 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,1486 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.

0,2208 g, bei 100° getrocknet, gaben bei einer nach Dumas ausgeführten Bestimmung 14.52 ccm N bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck, entsprechend 0,01824 g N.

Berechnet für $\left[N(CH_3)_3\,CH_2\,CH_2O\,NO \text{ (N–Cl)}\right]_2 + PtCl_4 + 2H_2O.$

	Berechnet	Gefunden:
C:	= 17,81 Proz.	17,69 Proz.
H:	= 3,86 „	3,70 „
N:	= 8,26 „	8,31 „
Pt:	= 28,87 „	28,73 „

Zur weiteren Kennzeichnung dieser Verbindung habe ich einen Teil des Platindoppelsalzes in die entsprechende Goldverbindung übergeführt. Die Umsetzung geschah mittelst Chlorkalium in der oben beschriebenen Weise. Das erhaltene Golddoppelsalz krystallisiert in kleinen, hellgelben Nadeln, die bei 240° schmelzen und wasserfrei sind.

0,4376 g der bei 100° getrockneten Goldverbindung hinterliefsen nach dem Glühen 0,1829 g Au.

Berechnet für: $N(CH_3)_3C_2H_4O.NO$ / Cl $+ AuCl_3$		Gefunden:
Au:	41,68 Proz.	41,79 Proz.

Stelle ich die von mir für die Platin- und Goldverbindung des Salpetrigsäure-Cholinäthers ermittelten Prozentzahlen mit den für die entsprechenden Muscarinverbindungen berechneten zusammen, so ergeben sich folgende Daten:

Gefunden im Platindoppelsalz:	Berechnet für: Muscarinplatinchlorid $+ 2H_2O$:
C: = 17,69 Proz.	17,55 Proz.
H: = 3,70 „	4,82 „
N: = 8,26 „	4,09 „
Pt: = 28,73 „	28,45 „
Golddoppelsalz:	Muscaringoldchlorid:
Au: 41,79 Proz.	42,82 Proz.

Aus dem Vergleiche dieser Zahlen geht hervor, dafs es sich hier um zwei verschiedene Basen handeln mufs. Für die Gegenwart der Gruppe NO ist in der neu beobachteten Verbindung der Umstand beweisend, dafs sie mit Phenol und Schwefelsäure die charakteristische Blaufärbung giebt, wie sie von Liebermann als Charakteristikum für Körper mit der Nitrosogruppe aufgefunden worden ist.

Aus der Mutterlauge des Muscarinplatinchlorids und des Platindoppelsalzes des Salpetrigsäure - Cholinäthers krystallisierte nach längerem Stehen eine Platinverbindung aus, die als hauptsächlichstes Einwirkungsprodukt der verdünnten Salpetersäure auf Cholinplatinchlorid gewonnen wurde. Auf diese Verbindung komme ich im folgenden Abschnitt zurück. Erwähnt sei nur noch, dafs ich eine Bildung von Betaïn bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Cholinplatinchlorid nicht beobachtet habe.

b) *Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (sp. G. = 1.18) auf Cholin.*

Um die Wirkung von verdünnter Salpetersäure auf Cholin zu studieren, verfuhr ich in derselben Weise, wie ich bei Anwendung der konzentrierten Salpetersäure angab. Zunächst löste ich das fein gepulverte Cholinplatinchlorid in verdünnter Salpetersäure (1,18 sp. G.) auf, verdampfte die Lösung zur Trockne und zog den Rückstand zur vollkommenen Entfernung der Salpetersäure mit Alkohol aus. Der Rückstand wurde sodann, nachdem er mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen war, in heifsem, salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst. Aus dieser Lösung krystallisierte nach einiger Zeit eine geringe Menge federbartähnlicher Krystalle aus, die mit kleinen Oktaëdern vermischt waren. Ich habe diese schwer löslichen Platinverbindungen nicht weiter untersucht, da sie sich schon durch ihr Aussehen als Muscarinplatinchlorid bezw. Salpetrigsäure-Cholinäther-Platinchlorid charakterisierten. Wurde die Mutterlauge von diesen Krystallen weiter verdunstet, so schied sich eine Platinverbindung aus, die in grofsen, glänzenden Krystallen auftrat, welche durch Aufeinanderlagerung meist zu schönen grofsen Drusen vereinigt waren. Es war ihrer Gestalt nach dies dieselbe Verbindung, wie sie aus der Mutterlauge des Muscarin- und Salpetrigsäure-Cholinäther-Platinchlorids auskrystallisierte. Diese Krystalle verloren an der Luft, bezw. über Schwefelsäure sehr rasch ihren Glanz, indem sie verwitterten. Von dieser Verbindung verloren

0,2810 g beim Trocknen bei 100⁰ 0,0148 H_2O = 5,26 Proz.,

0,4656 g verloren bei 100⁰ 0,025 g H_2O = 5,41 Proz.,

0,2850 g verloren bei 100⁰ 0,0152 g H_2O = 5,42 Proz.,

0,2662 g bei 100⁰ getrocknet, hinterliefsen nach dem Glühen 0,0742 gr Pt = 27,87 Proz.,

0,4404 g, bei 100⁰ getrocknet, gaben 0,123 g Pt = 27,92 Proz.

Bei der Elementaranalyse der bei 100⁰ getrockneten Verbindung gaben

0,2698 g = 0,1316 g CO_2 und 0,066 g H_2O,

0,3296 g gaben 0,1602 g CO_2 und 0,073 g H_2O,

0,191 g gaben bei einer nach Dumas ausgeführten Bestimmung 13,18 ccm N bei 0⁰ und 760 mm Quecksilberdruck, entsprechend 0,01656 g N.

Gefunden wurden:

	I.	II.	III.
H_2O: =	5,26 Proz.	5,41 Proz.	5,42 Proz.
C: =	13,30 „	13,27 „	—
H: =	2,71 „	2,46 „	—
N: =	8,53 „	—	—
Pt: =	27,87 „	27,92 „	—

Behufs näherer Charakterisierung dieser Verbindung, versuchte ich die Platinverbindung in das Golddoppelsalz überzuführen. Das Platin wurde mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt und zu der vom Schwefelwasserstoff befreiten Lösung Goldchloridlösung hinzugefügt. Zu meiner Ueberraschung erhielt ich hierbei nur ein Golddoppelsalz, dessen Goldgehalt dem des Trimethylamingoldchlorids entsprach.

0,3842 g, bei 100° getrocknet, ergaben 0,1898 g Au.

Berechnet für: $N(CH_3)_3 . HCl + AuCl_3$	Gefunden:
Au: = 49,33 Proz.	49,40 Proz.

Schmiedeberg und Harnack*) scheinen dieselbe Platinverbindung in den Händen gehabt zu haben. Sie sprechen dieselbe als ein Nitrooxäthyldimethylaminplatinchlorid mit 2 Molekülen Krystallwasser an, indessen stimmen meine Analysenresultate mit den von Schmiedeberg und Harnack ermittelten nicht überein, wie aus folgender Gegenüberstellung ersichtlich ist:

	v. Schmiedeberg u. Harnack:			von mir gefunden:			
	I.	II.		I.	II.	III.	
C: =	14,29	—	Proz.	13,30	13,27	—	Proz.
H: =	2,96	—	„	2,71	2,46	—	„
N: =	8,33	—	„	8,53	—	—	„
Pt: =	28,72	28,82	„	27,87	27,92	—	„
H_2O: =	5,09	—	„	5,26	5,41	5,42	„

Die weiteren Untersuchungen, die über dieses prächtig krystallisierende Platindoppelsalz noch ausgeführt werden sollen, werden hoffentlich Aufschluſs über die chemische Natur dieser Verbindung liefern.

Muscarin.

Das Muscarin ist zuerst von Schmiedeberg und Koppe[3] im Fliegenpilze *(Agaricus muscarius L.)* aufgefunden worden. Von diesen Forschern rühren auch die ersten Untersuchungen über die

*) Archiv f. experim. Path. u. Pharm. VI, S. 106.
[3]) Das Muscarin. Leipzig 1869.

physiologische Wirkung des Muscarins her. Es zeigte sich jedoch bald nach der Entdeckung des Muscarins, dafs die von Schmiedeberg und Koppe gewonnene Base kein einheitlicher Körper war, sondern ein Gemisch, welches aufser dem Muscarin noch eine bedeutende Menge einer anderen Substanz enthielt, die, wie sich E. Harnack[4]) ausdrückt, in gewissen Eigenschaften und Reaktionen dem Muscarin bis zum Verwechseln ähnlich, pharmakologisch aber unwirksam ist. Diese Beobachtungen, welche speziell Schmiedeberg an seinen Muscarinpräparaten gemacht hatte, veranlafsten daher Harnack, das Studium dieser Substanzen weiter fortzuführen, um Aufschlüsse über die Konstitution des Muscarins sowohl, als auch über dessen Beziehungen zu jener anderen, ihm ähnlichen Base zu gewinnen. Es gelang ihm hierbei, die Gegenwart von Cholin neben Muscarin im Fliegenpilze nachzuweisen. Später beschäftigte sich Böhm[5]) damit, Beiträge zur Kenntnis der Giftpilze zu liefern. Dieser Forscher konstatierte, dafs in *Boletus luridus* (Schaeffer) und in *Amanita pantherina* neben Cholin eine Base enthalten ist, die ihrer spezifisch giftigen Wirkung nach mit dem Muscarin aus Fliegenpilzen identisch ist. Schmiedeberg[6]) isolierte später aus einem Handelspräparate des Muscarins ein Alkaloid, dessen Wirkung gerade umgekehrt war als die des Muscarins, so dafs hierdurch die Wirkung des Muscarins zum Teil, wenn nicht vollständig aufgehoben wurde. Kobert[7]) glaubt, dafs dieses Alkaloid auch in frischen Pilzen, wenn auch in wechselnden Mengen schon vorhanden ist. Durch die Gegenwart dieses natürlichen Antidots, von Kobert „Pilzatropin“ genannt, glaubt derselbe die befremdende Thatsache erklären zu können, dafs in manchen Gegenden Frankreichs und Rufslands Fliegenpilze im vergohrenen und unvergohrenen Zustande ohne Schaden für die Gesundheit genossen werden.

Kobert fand auch in *Russula emetica (Agaricus emeticus Schaeff.)* Muscarin neben „Pilzatropin“ und Cholin.

Wie bereits im Vorstehenden erwähnt ist, gelang es zuerst Schmiedeberg und Harnack,[8]) aus Cholin mittelst konzentrierter Salpetersäure Muscarin künstlich darzustellen.

---

[4]) Archiv f. exp. Path. u. Pharm. V, S. 168.
[5]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. XIX, S. 60 ff.
[6]) ibid XIV, S. 376 ff.
[7]) St. Petersburger Medizin. Wochenschr. No. 51, 1891.
[8]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. VI, S. 104 ff.

Später glaubte Berlinerblau[9]) eine Verbindung entdeckt zu haben, die sich von dem natürlichen Muscarin nur durch den Mindergehalt von 1 Molekül H_2O unterscheidet. Dieselbe entsteht, wenn das Einwirkungsprodukt von Monochloracetal auf Trimethylamin mit Barytwasser gekocht wird. Die toxische Wirkung dieser Base soll nach Untersuchungen Luchsinger's[10]) mit der des natürlichen Muscarins übereinstimmend sein.

Bode[11]) stellte endlich eine mit dem Muscarin isomere Verbindung dar, indem er Neurinchlorid mit unterchloriger Säure behandelte, und das hierdurch gebildete Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorid mittelst feuchten Silberoxyds in Trimethyldioxäthylammoniumhydroxyd umsetzte.

Nach den vorliegenden Untersuchungen über die Muscarine verschiedener Provenienz schien es erwünscht zu sein, die mit dem Namen „Muscarin" bezeichneten Präparate von neuem darzustellen, um sie in chemischer und pharmakologischer Hinsicht, soweit es diese schwer zugänglichen Körper gestatten, näher zu studieren. Einen Abschlufs dieser Untersuchungen zu erzielen, ist mir jedoch infolge der dabei auftretenden Schwierigkeiten bis jetzt ebensowenig gelungen wie den im Vorstehenden namhaft gemachten hervorragenden Forschern.

a) *Muscarin aus Fliegenpilzen.*

Zur Gewinnung von reinem, natürlichem Muscarin benutzte ich eine Quecksilberjodidverbindung der im Fliegenpilz enthaltenen Basen, die von Herrn Apotheker Jung in Kirchhain aus mehreren Centnern Fliegenpilzen dargestellt worden war. Derselbe hatte nach dem von Schmiedeberg und Koppe*) angegebenen Verfahren die in der Gegend von Kirchhain gesammelten Pilze, nachdem sie getrocknet und gepulvert waren, mit starkem Alkohol wiederholt extrahiert, den Alkohol hierauf abdestilliert, den Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Filtrieren von Fett befreit. Die Lösung war sodann mit Bleiessig und Ammoniak in geringem Ueberschufs versetzt und waren schliefslich nach dem Abfiltrieren des Bleinieder-

---

[9]) Ber. d. D. Chem. G. 84, 1139 ff.
[10]) Ber. XVII, 1144.
[11]) Inauguraldissert. Marburg 1889.
*) Das Muscarin. Leipzig 1869, S. 4 ff.

schlages und Entfernen des Bleiüberschusses durch verdünnte Schwefelsäure, die Basen durch Quecksilberjodidjodkalium ausgefällt worden. Der Niederschlag wurde sodann gesammelt und zwischen Fliefspapier geprefst.

Ich erhielt von Herrn Jung ein auf diese Weise gewonnenes Pulver von schwefelgelber Farbe in einer Menge von ungefähr 350 g. Dieses Präparat suchte ich zunächst durch Umkrystallisieren zu reinigen. Zu diesem Behufe löste ich einen Teil dieses Rohproduktes in heifsem, absolutem Alkohol auf und liefs den Alkohol langsam verdunsten. Es entstanden auf diese Weise kleine Krystalle von hellgelber bis brauner Farbe, indessen gelang es, auch durch oft wiederholtes Umkrystallisieren nicht, Krystalle von gleicher Farbe und Beschaffenheit zu erhalten. Die ihrer Gestalt und Farbe nach gleichartigen Krystalle habe ich daher ausgelesen, um die Zusammensetzung derselben durch die Analyse festzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich verschiedene Jod- und Quecksilberbestimmungen ausgeführt, die jedoch sehr verschiedene Resultate lieferten.

Zunächst suchte ich die quantitative Abscheidung des Quecksilbers dadurch zu bewirken, dafs ich die Quecksilberjodidverbindung fein zerrieb, sie in Wasser suspendierte, um sie dann durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen. Es konnte jedoch auf diese Weise keine völlige Zersetzung der Verbindung erzielt werden. Aus diesem Grunde fällte ich aus der alkoholischen Lösung das Quecksilber aus und benutzte das Filtrat vom Quecksilbersulfid, nachdem der Schwefelwasserstoff und Alkohol daraus entfernt, zur Bestimmung des Jodgehaltes:

0,772 g der über Aetzkalk getrockneten Quecksilberjodidverbindung gaben 0,3006 g Hg S = 33,56 Hg und 0,9042 g Ag J = 63,29 Proz. J.
0,3318 g gaben 0,142 g Hg S = 37,16 Proz. Hg und 0,3175 g Ag J = 52,13 Proz. J.

0,6678 g gaben 0,2346 Hg S = 30,25 Proz. Hg und 0,6498 Ag J = 52,57 Proz. J.

Gefunden:

	I.	II.	III.
Hg:	33,56	37,16	30,25 Proz.
J:	63,29	52,13	52,57 Proz.

Nachdem ich mich so überzeugt hatte, dafs diese Quecksilberjodidverbindung eine konstante Zusammensetzung nicht besafs, suchte

ich die Basen aus derselben dadurch zu gewinnen, dafs ich dieselbe fein pulverte und dann mit frisch bereitetem, feuchtem Silberoxyd zusammenrieb. Hierauf extrahierte ich die feuchte Mischung mit erwärmtem, absolutem Alkohol, säuerte das Filtrat mit Salzsäure an und fällte aus der alkoholischen Lösung die Basen mit Platinchlorid aus.

Ich gewann hierdurch aus den angewandten 20 g der Quecksilberjodidverbindung jedoch nur eine sehr geringe Menge eines Platindoppelsalzes. Ich griff daher zu der von Schmiedeberg und Koppe,*) wie auch von Harnack**) angewandten Methode, das Quecksilber nach Zusatz von feuchtem Barythydrat durch Schwefelwasserstoff auszufällen. Nachdem dies geschehen, entfernte ich das im Ueberschufs angewandte Barythydrat mittelst verdünnter Schwefelsäure und versetzte die vom Baryumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit mit frisch gefälltem Chlorsilber, um so die Chloride der Basen zu erhalten, die sich als Jodide in der Lösung befinden mufsten. Das Filtrat verdampfte ich zur Trockne, nahm den Rückstand mit Alkohol auf und setzte zu der filtrierten Lösung Platinchlorid. Es entstand ein — im Verhältnis zur angewandten Menge der Quecksilberverbindung — sehr bescheidener Niederschlag. Aus dieser Platinverbindung habe ich alsdann versucht, reines Muscarin darzustellen.

Harnack[3]) hatte zur Trennung von Cholin und Muscarin die Chloride beider Basen auf Fliefspapier ausgebreitet. Dabei wird das Muscarinchlorid durch das Fliefspapier eingesogen, während das Cholinchlorid zurückbleibt. Die weitere Reinigung des Muscarins hat er alsdann durch fraktionierte Fällung des Golddoppelsalzes bewirkt. Da einerseits die mit Fliefspapier auszuführende Trennung nur eine unvollkommene sein kann, andererseits die Golddoppelsalze des Cholins und Muscarins ihrem Aussehen nach kaum zu unterscheiden sind, so habe ich die Platinverbindungen beider Basen zur Trennung benutzt. Letztere Trennungsmethode mufste von vorn herein aussichtsvoller erscheinen, da das Cholinplatinchlorid sich nicht nur durch seine charakteristische Form,

*) a. a. O.
**) Arch. f. experim. Path. u. Pharm. V., S. 169.
[3]) ibid S. 270.

sondern auch durch seine leichte Löslichkeit in Wasser von dem Muscarinplatinchlorid unterscheidet. Die durch Umkrystallisieren des Roh-Platinsalzes erhaltenen Krystalle wurden zu diesem Behuf mit kaltem Wasser behandelt, die Lösung, welche fast ausschließlich Cholinplatinchlorid enthielt, abfiltriert, der Rückstand wieder aus heißsem Wasser umkrystallisiert und die erhaltenen Krystalle abermals in oben beschriebener Weise von noch vorhandenem Cholinplatinchlorid befreit. Wie mühsam auch dieser Weg der Reindarstellung des Muscarins ist, geht daraus hervor, dass ich Jahr und Tag die oben beschriebenen Operationen wiederholen mufste, um endlich ungefähr 0,5 g eines Platindoppelsalzes zu erhalten, welches vollkommen einheitlich in kleinen, hellgelben Oktaëdern krystallisierte und dem mittelst Salpetersäure aus Cholin gewonnenen Muscarinplatinchlorid dem Aussehen nach vollkommen glich. Ich habe diese Verbindung zunächst bei 100° getrocknet, ohne dafs ich eine Gewichtsabnahme konstatieren konnte. Ich führte dann eine Platinbestimmung aus, die ich wegen der Kostbarkeit des Materials in der Weise realisierte, dafs ich 0,2767 g — bei 100° getrocknet — in Wasser löste, mit einem Ueberschufs von Chlorkalium zur Trockne verdampfte und den Rückstand mit Alkohol extrahierte, wodurch eine Lösung des Muscarinchlorids erhalten wurde, welche nach dem Verjagen des Alkohols zur Gewinnung des Golddoppelsalzes diente. Der trockne Rückstand wurde hierauf längere Zeit vorsichtig im Tiegel geglüht, dann auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt durch Auswaschen von Chlorkalium befreit und das Platin nach Veraschung des Filters und abermaligem Glühen zur Wägung gebracht.

Es blieben nach Abzug der Filterasche aus der angewandten Menge von 0,2767 g = 0,0783 g Pt. = 28,29 Proz.

Berechnet für:	Gefunden:
$\left[\begin{matrix} N\,(CH_3)_3\,CH_2\,CH < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ \mid \\ Cl \end{matrix}\right]_2 + Pt\,Cl_4 + 2\,H_2O$	
Pt: 28,45 Proz.	28,29 Proz.

Das aus dem oben gewonnnen Chlorid hergestellte Golddoppelsalz, welches in kleinen Blättchen krystallisierte, wurde zur Goldbestimmung mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das aus 0,1921 g der Goldverbindung ausgeschiedene Schwefelgold hinterliefs nach dem Glühen 0,082 g Au = 42,88 Proz.

Berechnet für:	Gefunden:
$N(CH_3)_3CH_2.CH<^{OH}_{OH} + AuCl_3$ Cl	
Au : 42,82 Proz.	42,88 Proz.

Ich habe später, da meine Ausbeute an Muscarin eine sehr geringe war, unter dem Namen „schwefelsaures Muscarin" von der Firma E. Merck in Darmstadt eine dunkelbraune Flüssigkeit bezogen, deren Aussehen schon dokumentierte, dafs in derselben kein reines Produkt vorlag. In der That konnte ich mich bald überzeugen, dafs diese braune Flüssigkeit ausschliefslich aus unreinem „schwefelsaurem Cholin" bestand, denn ich erhielt bei der Umwandlung in das Platinsalz nicht eine Spur der Muscarinverbindung, wohl aber Cholinplatinchlorid in seiner charakteristischen Form.

b) *Muscarin, durch Einwirkung von Salpetersäure (1,4 sp. G.) auf Cholin erhalten.*

Ueber die Bildung und Gewinnung des Muscarins aus Cholin habe ich bereits bei den Untersuchungen, die ich über das Verhalten von Cholin gegen Salpetersäure anstellte, berichtet. Wie ich dort angegeben, gewann ich eine Platin- und Goldverbindung, welche nach den Analysen, wie auch in ihrem physikalischen Verhalten mit den von Schmiedeberg und Harnack beschriebenen Doppelsalzen vollkommen übereinstimmten. Beide Forscher erklären die Bildung des Muscarins aus Cholin in der Weise, dafs sich die Oxydation an demselben Kohlenstoffatome vollzieht, an welchem sich im Cholin das Hydroxyl befindet, dafs also im Muscarin beide Sauerstoffatome demselben Kohlenstoffatome angehören. Es würde demnach das Muscarin im Bezug auf das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatome ein Analogon bilden zum Chloralhydrat:

$$N(CH_3)_3CH_2.CH<^{OH}_{OH} \quad (N\text{—}OH) \qquad\qquad CCl_3\text{—}CH<^{OH}_{OH}$$

Die Bildung des Muscarins aus Cholin wird von Schmiedeberg und Harnack durch folgende Gleichungen illustriert:

$$\begin{matrix} N(CH_3)_3CH_2.CH_2OH \\ | \\ OH \end{matrix} + O = \begin{matrix} N(CH_3)_3CH_2.COH \\ | \\ OH \end{matrix} + H_2O$$

$$= \begin{matrix} N(CH_3)_3CH_2.CH\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH} \\ | \\ OH \end{matrix}$$

Sie lassen indessen die Frage offen, ob im Muscarin der Sauerstoff in der That in Form von Hydroxylen enthalten sei. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid konnten sie ebensowenig wie durch Benzoylchlorid ein Produkt erhalten, welches für die Substitution zweier Wasserstoffatome sprechen konnte. Bei der Wichtigkeit dieser Reaktion für die Interpretation der Struktur des Muscarins habe ich sowohl die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, wie auch von Benzoylchlorid auf Muscarinchlorid wiederholt.

1. Verhalten von Muscarinchlorid aus Cholin gegen Essigsäureanhydrid.

Das zu diesem und den folgenden Versuchen dienende Muscarinchlorid war aus dem Platinsalz durch Eindampfen der Lösung mit Chlorkalium und Ausziehen des Rückstandes mittelst absoluten Alkohols gewonnen. Dasselbe war nach der Entfernung des Alkohols im Exsikkator über Schwefelsäure vollkommen von Wasser befreit worden. —

Völlig entwässertes Muscarinchlorid wurde mit Essigsäureanhydrid im Ueberschufs und etwas frisch entwässertem Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflufskühler gekocht. Die Mischung bräunte sich hierbei und wurde schliefslich fast ganz schwarz. Das Reaktionsprodukt wurde sodann mit wenig Wasser aufgenommen, mit Platinchloridlösung versetzt und durch Zusatz von Aetheralkohol die Platinverbindung ausgefällt. Nach dem Auswaschen und Umkrystallisieren des Niederschlages schieden sich kleine, aber wohl ausgebildete Oktaëder aus, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem aber um so leichter löslich waren.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 228—229°. Sie verloren beim Trocknen bei 100° nichts an Gewicht.

0,1864 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0576 g Pt.

0,142 g gaben 0,0436 g Pt.

	Gefunden:	
	I.	II.
Pt =	30,90 Proz.	30,70 Proz.

2. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Muscarinchlorid aus Cholin.

Zur Untersuchung des Verhaltens von Benzoylchlorid gegen Muscarinchlorid schlofs ich letzteres mit einem Ueberschufs von Benzoylchlorid in eine Druckflasche ein und erhitzte die Mischung 2 Stunden lang bei der Temperatur des Wasserbades. Der Ueberschufs von Benzoylchlorid wurde sodann entfernt, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und diese Lösung mit Platinchlorid versetzt. Durch Umkrystallisieren des erhaltenen Niederschlages gewann ich kleine Oktaëder, deren Schmelzpunkt bei 228—229° lag, und die sich bei 232° zersetzten.

Die Krystalle gaben bei 100° kein Wasser ab und enthielten 30,87 Proz. Pt.

0,1976 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,061 g Pt.

Vergleichen wir den Platingehalt der Platinverbindung, welche ich nach der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Muscarinchlorid erhielt, mit dem Platinsalze, welches aus dem Einwirkungsprodukt von Benzoylchlorid und Muscarinchlorid gebildet war, so leuchtet es ein, dafs beide Körper sich gleichartig gegen Muscarinchlorid verhalten. Aus den analytischen Daten ergiebt sich, dafs beide Agentien wasserentziehend auf Muscarinchlorid einwirken. Der Austritt von Wasser läfst sich auf zwei verschiedene Arten erklären. Die erste Erklärung ist die, dafs eine Verbindung entsteht, die an Stelle der Gruppe $CH<^{OH}_{OH}$ im Muscarin die Gruppe COH — die Aldehydgruppe — besitzt.

Das Platindoppelsalz dieser Base würde dann ein Molekül Krystallwasser enthalten, welches sehr fest gebunden und durch eine 100° nicht übersteigende Temperatur nicht zu entfernen ist.

Da nun aber das oben beschriebene Platindoppelsalz mit dem der Base, welche Berlinerblau (s. u.) als Aldehydammoniumbase anspricht, in keiner Weise übereinstimmt, andererseits aber das Wassermolekül, welches ich oben als Krystallwasser annahm, so fest gebunden ist, dafs es durch Erhitzen bei 100° nicht zu entfernen ist, so darf vielleicht auch die Annahme gerechtfertigt sein, dafs die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid in folgender Weise verlaufen ist: Es ist zwei Molekülen Muscarin

ein Molekül Wasser entzogen worden und dadurch ein Muscarinanhydrid gebildet.

Das Platinsalz desselben würde dann nach der Formel

$$\begin{array}{l} N(CH_3)_3\,CH_2\,.\,CH\langle^{OH} \\ \;| \\ Cl \qquad\qquad\qquad\qquad \rangle O \quad + Pt\,Cl_4 \\ Cl \\ N(CH_3)_3\,CH_2\,.\,CH\langle_{OH} \end{array}$$

zusammengesetzt sein.

Berechnet für

$$\left[\begin{array}{l} N(CH_3)_3\,CH\,.\,COH \\ \;| \\ Cl \end{array}\right]_2 + Pt\,Cl_4 + H_2O \text{ bezw.}$$

$$\begin{array}{l} Cl\,.\,N(CH_3)_3\,CH_2\,.\,CH\langle^{OH} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \rangle O + Pt\,Cl_4 \\ Cl\,.\,N(CH_3)_3\,CH_2\,.\,CH\langle_{OH} \end{array}$$

	Gefunden:		
	I.	II.	II.
Pt = 30,89 Proz. Pt. =	30,90	30,70	30,87 Proz.

Welche von den beiden Erklärungen für die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid auf Muscarinchlorid die richtige ist, sollen weitere Untersuchungen lehren.

3. Verhalten von Muscarinchlorid aus Cholin gegen Phenylhydrazin.

Um das Verhalten des Muscarins aus Cholin gegen Phenylhydrazin im Vergleich mit der von Berlinerblau erhaltenen Base zu untersuchen, habe ich Phenylhydrazinchlorhydrat mit Muscarinchlorid und Natriumacetat in den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen [11]) in wässeriger Lösung zusammengebracht. Es war jedoch, zum Unterschiede von der im Folgenden beschriebenen Base, weder in der Kälte, noch bei Anwendung von Wärme ein Einwirkungsprodukt zu erhalten.

c) *Base aus Monochloracetal und Trimethylamin.*

Zur Gewinnung der von Berlinerblau [12]) dargestellten Base $\begin{array}{l} N(CH_3)_3\,CH_2\,.\,COH \\ | \\ OH \end{array}$ ging ich, wie jener Forscher, vom asym-

[11]) Ber. XVII, S. 1139 ff.
[12]) Ber. XVII, S. 537.

metrischen Dichloräther aus, der nach der Angabe von Lieben[13] in Monochloracetal übergeführt wurde. Zu letzterem Zwecke wurde 1 Molekül Dichloräther unter Abkühlung in kleinen Portionen mit 1 Molekül Natriumäthylat versetzt, hierauf die Mischung sechs Stunden lang am Rückflufskühler gekocht und die ölige Flüssigkeit von der wässerigen im Scheidetrichter getrennt. Das erhaltene rohe Monochloracetal wurde alsdann mehrere Stunden lang mit konzentrierter Kalilauge gekocht, nach dem Entfernen der Kalilauge mit Wasser und dann mit Chlorcalciumlösung gewaschen und schliefslich mit Chlorcalcium getrocknet. Hierauf wurde es so oft der fraktionierten Destillation unterworfen, bis ein konstant zwischen 156—158° siedendes Präparat erhalten wurde. Das so gewonnene Monochloracetal schlofs ich mit überschüssigem Trimethylamin in alkoholischer Lösung in eine Druckflasche ein und erhitzte die Mischung vier Tage lang bei 100°. Zur Entfernung des überschüssigen Trimethylamins und des noch nicht in Aktion getretenen Monochloracetals wurde sodann die Mischung mit Wasserdämpfen destilliert und das Destillat wiederum in der Druckflasche erhitzt. Der braun gefärbte Rückstand wurde zur Entfernung von gebildetem Trimethylaminchlorhydrat mit feuchtem Silberoxyd digeriert, bis der Geruch nach Trimethylamin verschwunden war, das Filtrat sodann mit Salzsäure angesäuert, auf ein geringes Volumen eingedampft und mit Platinchloridlösung versetzt. Es schied sich sofort ein Niederschlag ab, der aus heifsem Wasser umkrystallisiert, zwei verschiedene Platindoppelsalze lieferte, von denen das eine ziemlich schwer in Wasser löslich war, während das andere erst aus der stark konzentrierten Lösung auskrystallisierte. Die schwerer lösliche Verbindung stellte wohl ausgebildete, lange, rhombische Säulen dar, die sich bei 100° ohne Gewichtsverlust trocknen liefsen. Ein konstanter Schmelzpunkt dieses Platindoppelsalzes liefs sich nicht ermitteln.

0,1696 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0424 Pt = 25,00 Proz.
0,2214 g gaben 0,0554 g Pt = 25,02 Proz.
0,3334 g enthielten 0,0838 g Pt = 25,13 Proz.

Nach Berlinerblau soll durch Additton von Trimethylamin und Monochloracetal das Chlorid des Muscarindiäthyläthers entstehen, dessen Platindoppelsalz die Formel

---

[13]) Annal. Chem. u. Pharm. 146, S. 193 f.

$$\left[\begin{matrix} N(CH_3)_3CH_2.CH(O.C_2H_5)_2 \\ | \\ Cl \end{matrix}\right]_2 + PtCl_4$$

besitzen würde, aus welcher sich berechnen für Pt: 25,95 Proz. Gefunden wurden:

	I.	II.	III.	
Pt:	25,00	25,02	25,13	Proz.

Nach den ermittelten Daten scheint diese Platinverbindung unter Umständen mit 1 Molekül Krystallwasser zu krystallisieren, welches durch Trocknen bei 100° nicht zu entfernen ist. Es berechnen sich für obige Verbindung + 1 H_2O: Pt: 25,01 Proz.

Ich habe dieses Platindoppelsalz hierauf wiederholt umkrystallisiert und erhielt hierbei anscheinend wieder die oben beschriebenen wohlausgebildeten Krystalle, jedoch ergab sich jetzt der Platingehalt zu 25,89 Proz.

0,2066 g, bei 100° getrocknet, hinterliefsen nach dem Glühen 0,0535 g Pt = 25,89 Proz. Es gaben bei der Elementaranalyse 0,2438 g = 0,2514 CO_2 = 28,12 Proz. C und 0,1254 H_2O = 5,71 Proz. H.

Berechnet für

$$\left[\begin{matrix} N(CH_3)_3CH_2CH(O.C_2H_5)_2 \\ | \\ Cl \end{matrix}\right]_2 + PtCl_4$$

	Berechnet	Gefunden:
Pt:	25,95 Proz.	25,89 Proz.
C:	28,30 „	28,12 „
H:	5,76 „	5,71 „

Nach diesen Beobachtungen stimmt die von mir dargestellte Verbindung mit dem von Berlinerblau gewonnenen Muscarinäther-Platinchlorid überein. Hervorzuheben ist jedoch, dafs diese Verbindung im Stande ist, je nach Umständen wasserfrei und mit einem Molekül Krystallwasser zu krystallisieren.

Zur Darstellung des entsprechenden Golddoppelsalzes habe ich obige Platinverbindung zunächst mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das erhaltene Goldsalz, welches in gelben Nadeln krystallisiert, ist in Wasser schwer löslich und enthielt kein Krystallwasser.

0,186 g hinterliefsen nach dem Glühen 0,0709 g Au = 38,11 Proz.

Berechnet für

$$\begin{matrix} N(CH_3)_3CH_2.CH(O.C_2H_5)_2 \\ | \\ Cl \end{matrix} + AuCl_3$$

	Berechnet	Gefunden:
Au:	38,10 Proz.	38,11 Proz.

Wie oben erwähnt, waren aus dem Einwirkungsprodukte des Monochloracetals auf Trimethylamin zwei verschiedene Platindoppelsalze gebildet worden.

Nach Berlinerblau soll die zweite Base, welche das leichter lösliche Platinsalz liefert, eine Verbindung darstellen, welche durch Verseifung des Muscarinäthers entstanden sein soll.

$$\underset{\mathrm{OH}}{\overset{\displaystyle N(CH_3)_3CH_2.CH(O.C_2H_5)_2}{|}} + 2H_2O = \underset{\mathrm{OH}}{\overset{\displaystyle N(CH_3)_3CH_2.COH}{|}} + 2(C_2H_5OH).$$

Eine Platinbestimmung von diesem Platinsalze ergab 29,90 Proz. (0,2682 g gaben 0,082 g Pt).

Da dieser Platingehalt für die von Berlinerblau untersuchte Verbindung, welche 32,00 Proz. verlangt, nicht zutreffend war, — wahrscheinlich war mein Präparat durch die Platinverbindung des Muscarinäthers verunreinigt —, so habe ich das schwerer lösliche zugleich mit dem leichter löslichen Platinsalze durch Schwefelwasserstoff zerlegt, um den Muscarinäther nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes durch Kochen mit Barythydrat vollständig zu verseifen. Dieses war nach zweistündigem Kochen geschehen; ein halbstündiges Kochen, wie Berlinerblau angiebt, reicht zur vollkommenen Verseifung des Aethers nicht aus. Nach Entfernung des Baryts mittelst verdünnter Schwefelsäure erhielt ich ein Platindoppelsalz, das in grofsen, glänzenden, quadratischen Tafeln krystallisierte. Dasselbe verlor bei 100° nichts an Gewicht. [1])

0,3054 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,098 g Pt = 32,08 Proz.
0,2472 g gaben 0,0794 g Pt = 32,11 Proz.
0,4132 g gaben bei der Elementaranalyse 0,194 g CO_2 = 19,80 Proz. C. und 0,1527 g H_2O = 4,05 Proz. H.

Berechnet für: Gefunden:

$$\left[\underset{\mathrm{Cl}}{\overset{\displaystyle N(CH_3)_3CH_2COH}{|}}\right]_2 + PtCl_4$$

---

[1]) Die gleiche Verbindung ist in neuester Zeit auch von Herrn Prof. Emil Fischer durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetaltrimethylammoniumchlorid (Ber. d. chem. Ges. 1893, 468), sowie auch nach dem Verfahren von Berlinerblau dargestellt worden (Ber. d. chem. Ges. 1894, 166). Die bezüglichen identischen Platindoppelsalze enthielten jedoch, abweichend von den Beobachtungen Berlinerblau's und den meinigen, je 2 Mol. Krystallwasser, welche erst bei 105° entweichen.

Zur Aufklärung dieser Differenz hatte Herr Prof. E. Schmidt die Güte, den Rest der von mir seiner Zeit dargestellten und untersuchten Krystalle nochmals umzukrystallisieren und zu analysieren

	I.	II.
Pt : 32,00 Proz.	32,08	32,11
C : 19,60 „	19,80	—
H : 3,92 „	4,05	—

Das Golddoppelsalz dieser Verbindung, welches ich nach dem Zerlegen der Platinverbindung mittelst Schwefelwasserstoff darstellte, krystallisiert in kompakten gelben Nadeln, welche schwerer löslich sind als die des Muscarinäther-Goldchlorids. — Ein konstanter Schmelzpunkt liefs sich auch bei diesem Goldsalze nicht ermitteln. Dasselbe war wasserfrei.

0,3178 g bei 100° getrocknet, hinterliefsen nach dem Glühen 0,1422 g Au = 44,74 Proz.

Berechnet für: $N(CH_3)_3CH_2COH + AuCl_2$ (N–Cl) — Gefunden:

Au : 44,63 Proz. — 44,74 Proz.

Von besonderem Interesse schien es mir zu sein, nachzuweisen, dafs in der von Berlinerblau entdeckten Verbindung in der That eine Aldehydgruppe vorhanden ist, wie es von diesem Forscher als wahrscheinlich angenommen wird. Zu diesem Behufe habe ich das Verhalten der Base gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin untersucht.

1. Zunächst bereitete ich nach der Angabe von Emil Fischer*) reines Phenylhydrazinchlorhydrat und brachte dann einen Teil mit $1^1/_2$ Teilen krystallisierten Natriumacetats in wässeriger Lösung mit dem Chlorid der Base, welches aus dem Platinsalz dargestellt war, zusammen. Da in der Kälte sich keine Abscheidung eines Hydrazids bemerkbar machte, erwärmte ich die Mischung einige Zeit auf

---

Es resultierten hierbei Krystalle, welche sich in der Form und in der Färbung kaum von den ursprünglichen unterschieden. Die Analyse ergab jedoch jetzt einen Wassergehalt von 2 Mol., die aber bereits bei längerem Trocknen im Wassertrockenschranke vollständig abgegeben wurden.

0,5153 verloren 0,0173 g an Gewicht = 5,49 Proz.

0,2977 g des getrockneten Salzes lieferten 0,0952 g Pt = 31,98 Proz.

Berechnet sind: 5,55 Proz. H_2O, 32,0 Proz. Pt.

Das fragliche Platindoppelsalz des Betainaldehyds, wie E. Fischer die von Berlinerblau dargestellte Base treffend bezeichnet, besitzt somit die Fähigkeit wasserfrei und mit 2 Mol. H_2O zu krystallisieren.

*) Ber. XVII, S. 537.

dem Wasserbade, wodurch bald die Abscheidung öliger Tropfen bewirkt wurde. Das Einwirkungsprodukt wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und eine Probe des Rückstandes mit Alkohol aufgenommen. Zu der filtrierten alkoholischen Lösung wurde so viel Wasser hinzugefügt, bis eine schwache Trübung entstand. Ein krystallinisches Hydrazid war indessen auf diese Weise nicht zu erhalten; es schieden sich selbst nach langem Stehen keine Krystalle aus, vielmehr resultierte eine braune, schmierige Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war. Ich behandelte daher eine andere Probe des Aetherrückstandes mit Ligroïn, konnte aber auch hierdurch zu keinem greifbaren Produkte gelangen. Denselben Mifserfolg hatte ein Versuch, den ich mit Essigäther anstellte. Obschon es mir nicht gelungen ist, ein krystallinisches Hydrazid zu isolieren, so dürfte doch die Bildung eines Phenylhydrazinderivates jener Base, im Gegensatz zu dem Cholin-Muscarin, durch obige Versuche sehr wahrscheinlich gemacht sein.

2. Zur Prüfung der Einwirkung von Hydroxylamin auf jene Base operierte ich nach dem Verfahren, welches A. Hantzsch**) bei der Untersuchung über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chloral einschlug. 1 Molekül der Base, aus dem Chlorid mittelst feuchten Silberoxyds gewonnen, wurde mit 2 Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Molekül trocknem Natriumcarbonat verrieben. Hierdurch wurde die Masse flüssig, erstarrte aber wieder nach längerem Stehen im Exsikkator. Ich habe hierauf die Masse in wenig Wasser gelöst und versucht, das eventuell gebildete Aldoxim mit Aether auszuschütteln; beim Verdunsten des Aethers blieb jedoch kein Rückstand. Hierauf versetzte ich die konzentrierte wässerige Lösung der Masse mit absolutem Alkohol, um so die anorganischen Salze auszufällen; nach dem Abfiltrieren der alkoholischen Lösungen schied sich aus derselben eine kleine Menge kleiner, weifser Krystalle aus, die sich jedoch nur als Chlornatrium erwiesen; ein Aldoxim konnte indessen nicht daraus isoliert werden.

Aus der Einwirkung von Phenylhydrazin auf diese Base geht hervor, dafs sie sich wesentlich anders verhält, als das aus Cholin gewonnene Muscarin. Während letzteres — von den physikalischen Unterschieden abgesehen — sich völlig indifferent gegen Phenyl-

**) Ber. XXV, S. 701.

hydrazin verhält, ist hier eine deutliche Einwirkung und damit wohl auch die Anwesenheit einer Aldehydgruppe zu konstatieren.**)

c) *Isomuscarin nach Bode.*.*)

Das Isomuscarin habe ich nur zur physiologischen Untersuchung dargestellt, und zwar genau nach dem von Bode angegebenen Verfahren.

Ich lasse kurz den Gang der Darstellung mit den analytischen Belegen folgen, zum Beweise dafür, dafs die physiologischen Versuche mit reinem Material ausgeführt worden sind.

Zunächst wurde aus Trimethylaminäthylenbromid mittelst feuchten Silberoxyds Neurin gewonnen, dessen Platinsalz bei 214° schmolz.

0,2244 g gaben 0,0750 Pt = 33,42 Proz.

Berechnet für:

$$\left[\begin{array}{l} N(CH_3)_3 CH = CH_2 \\ | \\ Cl \end{array}\right]_2 + PtCl_4$$

Gefunden:

Berechnet	Gefunden
Pt: 33,55 Proz.	33,42 Proz.

Neurinchlorid, aus dem Platinsalz mittelst Schwefelwasserstoffes erhalten, wurde alsdann mit unterchloriger Säure (aus Chlorkalk und Borsäure) behandelt und die Lösung des gebildeten Trimethylmonochloroxäthylammoniumchlorids in das Platinsalz verwandelt.

0,142 g der bei 100° getrockneten Verbindung enthielten 0,404 g P = 28,45 Proz.

Berechnet für:

$$\left[\begin{array}{l} N(CH_3)_3 C_2 H_3 Cl OH \\ | \\ Cl \end{array}\right]_2 + PtCl_4$$

Gefunden:

Berechnet	Gefunden
Pt: 28,41 Proz.	28,45 Proz.

Aus diesem Doppelsalze stellte ich durch Ausfällen des Platins mittelst Schwefelwasserstoffes das Trimethylmonochloräthylammoniumchlorid her, welches durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in das Trimethyldioxäthylammoniumchlorid (Isomuscarinchlorid) übergeführt wurde. Das daraus gewonnene Platinsalz schmolz bei 264°

0,2318 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0693 g = 29,89 Proz. Pt.

---

*) Inauguraldissertation, Marburg 1889 u. Annal. d. Chem. 267.

**) Das Vorhandensein der Aldehydgruppe ist in jüngster Zeit auch von Emil Fischer durch Ueberführung jener Base in Betain mit Hilfe von Silberoxyd bewiesen worden (Ber. der chem. Gesellsch. 1894, 167).

Berechnet für:	Gefunden:
$\left[\begin{array}{l} N(CH_3)_3\,CH\,OH\,.\,CH_2\,OH \\ \vert \\ Cl \end{array}\right]_2 + Pt\,Cl_4$	
Pt: 30,04 Proz.	29,89 Proz.

Ueber die vergleichende Untersuchung der physiologischen Wirkung dieser vier Muscarine macht Herr Professor Hans Meyer, dem ich auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank für die Ausführung der bezüglichen Versuche ausspreche, folgende Mitteilungen: „Böhm hat bereits angegeben, dafs das synthetische Muscarin schon in aufserordentlich geringen Mengen ($^1/_{10}$—$^1/_{20}$ mg und weniger) beim Frosch die intramusculären Nervenendigungen lähmt, während vom natürlichen Muscarin von einer solchen Wirkung nichts bekannt war, so dafs Böhm daraus die Verschiedenheit beider Körper folgerte. Böhm's Angaben kann ich nach eigenen Versuchen ganz bestätigen und insofern ergänzen, als ich auch mit natürlichem Muscarin vergleichende Versuche anstellte und selbst nach Gaben von 6 mg keine Spur Lähmung beobachtete, wenn ebenso wie bei den Versuchen mit synthetischem Muscarin durch öfters wiederholte kleine Atropingaben die Herzthätigkeit im Gange gehalten wurde. — Aufserdem fand ich noch einen charakteristischen Unterschied im Verhalten auf die Vogelpupille: 1—2 Tropfen reiner 1 proz. Lösung des synthetischen Muscarins bewirken in wenigen Minuten maximale Myose, während das natürliche Muscarin auch in ganz konzentrierter Lösung ganz ohne Einflufs ist. — Das nach Berlinerblau dargestellte Präparat hat in Mengen bis zu 1 cg nicht den mindesten Einflufs auf die Thätigkeit des Froschherzens; die Angaben von Glause sind nicht zu bestätigen. Auch auf das Katzenauge ist die Base ohne Einflufs, ebenso auf die herzhemmenden Vagusapparate des Säugetierherzens, selbst bei direkter Injektion mehrerer Centigramme in die Vena jugularis. Dagegen verursacht die Base, ähnlich wie die meisten Ammoniumbasen, eine starke Speichel- und Schweifsabsonderung. Der Tod der Säugetiere erfolgt durch Lähmung der Respiration.“

Bezüglich der Wirkung des Isomuscarins verweise ich auf die Mitteilungen, die Herr Professor Meyer in Ann. Chem. 267, S. 253 f. machte.

Aus diesen Versuchen geht somit von Neuem hervor, dafs das natürliche Muscarin mit dem künstlichen, aus Cholin dargestellten Muscarin, trotz der überraschenden Uebereinstimmung in chemischer Beziehung, nicht identisch ist. Die von Berlinerblau dargestellte Base hat, wie schon aus der verschiedenen Zusammensetzung hervorgeht, weder mit dem natürlichen, noch mit dem künstlichen Muscarin etwas zu thun.

Auch das von Bode dargestellte Isomere des Muscarins, das Isomuscarin, zeigt in seinen chemischen und physiologischen Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten vom Pilz- und Cholin-Muscarin.

Die vorstehenden Versuche werden eine Ergänzung und Erweiterung erfahren, sobald es gelungen sein wird, natürliches Muscarin in der erforderlichen Menge zu beschaffen. Die bisher verarbeiteten, in der Umgegend von Marburg und von Kirchhain a. Ohm gesammelten Fliegenpilze ergaben gar keine, oder doch nur ganz verschwindend kleine Ausbeuten an Muscarin.

Es sei mir gestattet, die angenehme Pflicht zu erfüllen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ernst Schmidt, für das grofse Interesse, welches er meinen Arbeiten stets entgegengebracht, für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mich unterstützte, und für die Geduld, mit welcher er mich auf dem mühsamen Wege, auf welchem die Resultate dieser Arbeit errungen werden mufsten, begleitet hat, an dieser Stelle meinen wärmsten und herzlichsten Dank auszusprechen.

Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

9. Die schizolysigenen Sekretbehälter, vornehmlich tropischer Heilpflanzen.

Von Willy Sieck.

(Eingegangen den 12. V. 1894.)

Die Exkrete finden sich sehr häufig in intercellularen Behältern. Diese entstehen auf zweierlei Art, entweder durch Auseinanderweichen ursprünglich verbundener Zellen, man nennt sie dann schizogene oder durch Auflösen, bezw. Zerreifsen der Membranen einer Gruppe von Zellen, sie heifsen dann lysigene oder rhexigene (de Bary) Exkretbehälter, oder endlich durch Kombination beider Entstehungsarten, indem zuerst ein Auseinanderweichen und sodann Auflösung beobachtet wird; für diese Gruppe von Sekretbehältern führte Tschirch[1]), der sie zuerst beobachtete, den Namen „schizolysigene Räume" ein.

Bei der Untersuchung tropischer Sekretpflanzen an Ort und Stelle durch Tschirch hat sich herausgestellt, dafs die letztere Entstehungsart häufiger ist, als man vermuten sollte. Bei sehr zahlreichen Pflanzen, denen man lysigene Gänge zuschrieb (Copaifera, Dipterocarpus, Rutaceen) fand Tschirch, dafs der Kanal, wenn man ihn bis zu seiner ersten Anlage verfolgt, schizogen angelegt wird und sich nur lysigen erweitert. Es ist wahrscheinlich, dafs sich das Vorkommen wirklich rein lysigener Gänge auf wenige Fälle beschränkt.*)

Die Sekretbehälter weichen sowohl in ihrer Gestalt und Gröfse, als auch in der Art ihrer Entstehung, als auch in Bezug auf den Inhalt voneinander ab. Weil ihre Inhaltskörper mannigfache Verwendung finden, sind sie schon oft untersucht worden. Die Re

[1]) Angewandt. Pflanzenanatomie pag. 329.

*) Tschirch, Sitzungsber. d. Ges. naturforschender Freunde 1889, November.

sultate dieser Untersuchungen weichen, besonders was die lysigenen Gänge betrifft, in so vielen Punkten von einander ab, dafs, wenn man die diesbezügliche Litteratur durchsieht, man auf viele Widersprüche stöfst.

De Bary[1]) äufsert sich über die Rutaceengruppe (im Sinne von Bentham u. Hooker) dahin, dafs die Entstehung ihrer Oellücken wohl in allen Fällen die lysigene sei.

Während Haberlandt[2]) bei Ruta graveolens den Drüsenraum schizogen angelegt und auf lysigene Art erweitert fand, sagt Kienast[3]) wieder, die „Entwickelung ist lysigen".

van Tieghem[4]) hält sie bei Ruta für schizogen. Dagegen schliefst Tschirch[5]) sich wieder der Ansicht de Bary's an.

Noch zahlreicher sind die Widersprüche über die Oelbehälter der zur Gruppe der Rutaceen gehörenden Aurantiaceen.

Martinet[1]) sagt, die Anlage ist schizogen, „es entsteht eine kleine Höhle". Aus den der Arbeit beigefügten Zeichnungen ist dies aber nicht zu ersehen.

In der Arbeit Chatin's[2]) fand ich folgende Worte: „*Les cellules du centre de l'organe ne tardent pas à se rompre.*" Meiner Ansicht nach ist dies schizogen, während andere Autoren, indem sie sich auf die Abbildungen stützen, sagen, Chatin sei der Ansicht, die Entwickelung sei rein lysigen.

Berthold[3]) fand die erste Anlage des Kanales schizogen und den Ort der Sekretbildung in der gequollenen Zellmembran. Erst später tritt lysigene Erweiterung ein.

Möller[4]) und Flückiger[5]) behaupten, dafs dieselben zur Klasse der intercellularen lysigenen Sekretbehälter gehören.

Arthur Meyer[6]) schliefst sich der Ansicht Berthold's an.

A. Leblois[1]) hält den Kanal für rein schizogen.

---

[1]) Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane der Phanerogamen und Farne pag. 219.

[2]) Physiologische Pflanzenanatomie pag. 329.

[3]) Inaugural Dissertation Königsberg 1885.

[4]) Ann. d. Sc. Nat. Botan. Sér. VII, Tome I 1885.

[5]) Angewandte Anatomie pag. 509.

[1]) Organes de sécrétion des végétaux. Ann. d. sc., nat. 5e série Bot. vol. XIV pag. 207.

[2]) Etudes sur les glandes foliaires intérieures. Ann. d. sc. nat. 6e série Bot. vol. II pag. 203.

[3]) Protoplasmamechanik 1886 pag. 25.

[4]) Lehrbuch der Pharmakognosie 1889 pag. 45.

[5]) Pharmakognosie des Pflanzenreiches 1891 pag. 760.

[6]) Wissenschaftliche Drogenkunde 1891 pag. 413.

[1]) Ann. des sciences natur. Septième série, tome sixième pag. 269/70.

von Höhnel[2]) hat sich davon überzeugt, dafs die Drüsen der Rutaceen auf lysigene Weise entstehen. Speziell für Ptelea trifoliata betont er den lysigenen Entstehungsmodus, da Frank[3]) entgegengesetzter Ansicht ist.

Frank[4]) berichtet von einer, von den schizogenen Harzkanälen ausgehenden Auflösung der umliegenden Gewebe im Holze der Kiefer[5]), während Mohl[6]) für alle Arten von Harzkanälen und Harzlücken die gleiche Entstehung aus Intercellulargängen annahm. Es weichen gewisse Zellen auseinander, ohne zu verschwinden.

Eine entgegengesetzte Ansicht äufsert Karsten[7]), der sich auch Wigand[8]) anschlofs, hiernach sollen sämtliche harzführende Behälter durch Desorganisation von Zellen entstehen.

Bezüglich der Sekretbehälter von Copaifera äufsert sich Mezger dahin, dafs schizogene Balsamgänge vorhanden sind, während Tschirch[9]) sowohl schizogene, wie in Auflösung begriffene schizolysigene Kanäle gefunden hat. Derselbe fand schizolysigene Gänge auch bei Dipterocarpeen und Anacardium.

Auf Vorschlag von Herrn Professor Tschirch habe ich nun, gestützt auf reichhaltiges frisches, wie in Alkohol und Sublimat konserviertes Material, welches von demselben in Indien eigens zu dem Zwecke gesammelt wurde, um die Entwicklungsgeschichte der Secretbehälter daran zu studieren, versucht folgende Fragen zu lösen:

1. Wo kommen schizolysigene Räume vor?
2. Wie entstehen dieselben?
3. Wo ist der Sitz der Secretbildung zu suchen?

Meine Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Familien und Pflanzen: Ruteae: Ruta graveolens. Diosmeae: Dictamnus albus, Barosma vulgaris. Boronieae: Correa alba. Amyrideae: Amyris balsamifera, Icica bengalensis. Toddalieae:

---

2) Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien. LXXXIV. Band, III. Heft, 1881, pag. 576/7.

3) Habilitationsschrift 1867. Ueber die Entstehung der Intercellularräume der Pflanzen.

4) Krankheiten der Pflanzen pag. 80.

5) Ueber die Entstehung der Harzgallen werde ich demnächst eine Arbeit veröffentlichen.

6) Botanische Zeitung 1859, No. 39 u. 40.

7) Ueber die Entstehung des Harzes u. s. w. Botan. Zeit. 1857.

8) Ueber die Desorganisation der Pflanzenzelle. Pringsh. Jahrb. III pag. 165.

9) Sitzungsberichte der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin, No. 9, 1889.

Ptelea trifoliata. Aurantieae: Citrus. Simarubeae: Ailanthus moluccan. Brucea sumatrana. Anacardiaceae: Anacardium occidental. Gynometreae: Copaifera Langsdorffii. Dipterocarpeen: Dipterocarpus trinervis, Dipterocarpus turbinatus, Vatica moluccana, Vatica bancana, Dryobalanops Camphora Colebroke, Doona javanica, Doona odorata, Isoptera borneensis. Hamamelidaceae: Liquidambar Altingiana. Für diese Pflanzen habe ich die schizolysigene Genese nachgewiesen und bei allen fast völlig übereinstimmende Beobachtungen gemacht.

Die Oelräume gehen bei den Pflanzen der Rutaceengruppe aus einer besonders charakterisierten Mutterzelle hervor, welche für den Kanal durch Zellteilung ein besonderes Gewebe vorbildet, welches später der Auflösung anheimfällt. Nur diese sich deutlich durch Zellinhalt und feinere Contur kennzeichnenden Zellen werden aufgelöst. Nachdem das Gewebe für den Kanal fertig gebildet ist, weichen die centralgelegenen Zellen voneinander, es entsteht ein schizogener Raum. Im typischen Falle der schizogenen Kanäle bleibt das Secernierungsepithel dauernd erhalten; hier dagegen erleidet die Umgebung desselben schon frühzeitig eine eigentümliche Veränderung, welche zur Bildung schizolysigener Kanäle führt.

In den Wandpartien der Zellmembran, welche dem Interzellularraum zugekehrt sind, sammelt sich allmählich eine mehr oder weniger grofse Menge des Secretes an, es bildet sich eine Kappe. Im Zellinhalt liefs sich nie Secret nachweisen. Die Weiterentwickelung schreitet nun in der Weise weiter fort, dafs sich das Oel in der Membrankappe immermehr ansammelt und die äufsere Schicht der Zellmembran, zumal da sie, wie ich beobachten konnte, immer als Schleimmembran angelegt ist, dem Drucke, welchen das Secret ausübt, nicht mehr Widerstand zu leisten vermag. — Sie platzt und das Oel tritt in den Kanal. Nun vermag auch die übrig gebliebene innere Zellwand dem Drucke des Zellinhaltes nicht mehr zu widerstehen, sie zerreifst auch. Man findet dann nackte Protoplasten. Hierbei geht gleichzeitig ein Verschleimen der Zwischenzellmembran der Seitenwände der Zellen vor sich und so erfolgt eine allmähliche Auflösung dieser für den Kanal vorgebildeten Zellen.

Am schönsten konnte ich diese Veränderung bei Anacardium occidentale beobachten. Hier tritt zunächst eine kappenförmige

Schleimmembranbildung an den gegen den Kanal gerichteten Wänden der secernierenden Zellen auf. Alsdann verschleimt die Zwischenzellsubstanz dieser und der nächst benachbarten Zellen. Auf diese Weise werden die den Kanal umgebenden Zellen allmählich aus dem Gewebsverbande losgelöst und gehen schliefslich in der Schleimharzmasse zu Grunde. So fand ich am Rande der grofsen Cardollücken der Fruchtschale von Anacardium occidentale noch viele derartige ganz oder teilweise isolierte Zellen in der Harzmasse. Es geht hieraus hervor, dafs die Entwicklung der schizolysigenen Gänge bei den einzelnen Arten nicht ganz übereinstimmend verläuft. — Aber auch bei den so entstehenden schizolysigenen Gängen erfolgt die Harzbildung in der kappenförmigen gegen den Kanal gerichteten Schleimmembranpartie, die hier wie bei den schizogenen Gängen sofort als Schleimmembran angelegt wird und nicht als eine Umwandlung einer Cellulosewand angesehen werden darf.

Nach meinen Beobachtungen bin ich, in Uebereinstimmung mit Tschirch, zu dem Schlufs gekommen, dafs rein lysigene Gänge wahrscheinlich garnicht vorkommen, mit Ausnahme von pathologischen Fällen (Styrax Benzoin).

Eine von 4 Tafeln begleitete ausführliche Abhandlung über die schizolysigenen Secretbehälter erscheint demnächst in Pringsheim's Jahrbüchern für wissenschaftliche Botanik.

Australische Manna.

Von F. A. Flückiger.

(Eingegangen den 4. V. 1894.)

In der für das erste Jahrzehnt des XIX. Jahrhunderts recht bemerkenswerten Abhandlung über den Traubenzucker[1]) verglich Joseph Louis Proust in Madrid zuerst den süfsen Stoff der Manna damit und erklärte diesen für eigentümlich. Dafs Proust mit Salpetersäure aus dem Mannit die gleichen Produkte erhalten zu haben meinte, wie aus Gummi, Milchzucker und Leinsamenschleim, thut der Bedeutung der Abhandlung keinen Eintrag; der Verfasser vermutete ganz richtig in der schmierigen Sorte der Droge *(manne grasse)* eine andere Art Zucker neben dem von ihm aufgefundenen

---

[1]) Annales de chimie, T. LVII (Paris, 1806) 143.

Mannit, wie überhaupt hier zuerst gezeigt worden ist, dafs es eine Anzahl bestimmt verschiedener Zuckerarten giebt.

Seit jener Zeit ist der Mannit in vielen, sehr verschiedenen Pflanzen aufgefunden worden, aber nur wenige erzeugen ansehnliche Mengen davon. Zu diesen scheint wohl eine noch nicht bekannte Pflanze der Capverde'schen Inseln zu gehören, in deren Aussonderung Berthelot[2]) Mannit nachgewiesen hat; er gab davon keine Beschreibung und sonst findet sich diese Capverde'sche Manna nirgends erwähnt. — In manchen Pilzen kommt Mannit vor, in dem Speitäubling, *Russula integra Fries* (Linné) oder *Agaricus interger L.*, so reichlich, dafs Thörner[3]) aus 100 Teilen dieser viel genossenen Art bis 20 Teile Mannit, bezogen auf getrocknete Substanz, zu erhalten vermochte, eine Menge, die immerhin noch weit hinter dem Gehalte der Manne zurückbleibt.

So war denn in der That die gewöhnliche Manna von *Fraxinus Ornus* allein als reichlichst Mannit liefernde Pflanze zu nennen, bis der um die Erforschung Australiens sehr verdiente George Bennett[4]) auf seinen Wanderungen in New South Wales 1832 eine süfse Aussonderung an Stämmen eines Baumes traf, der dort den Namen Sandelholz führt, wie noch andere, mit den Santalum-Arten garnicht verwandte Bäume. Der hier gemeinte ist das schon längst von Robert Brown beschriebene *Myoporum platycarpum*, dessen Manna genauer von K. H. Bennet[5]) beschrieben worden ist. Sie soll anfangs weifs oder doch wenig gefärbt sein, allmählich aber bräunlich oder sogar rötlich werden, zuerst schaumig aussehen und später erst erdige Beschaffenheit annehmen. Diese von den Eingeborenen der Gegenden um die südaustralische Fowler Bay, unge-

---

[2]) Annales de chimie et de physique XLVI (Paris, 1856) 86.

[3]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1879, 1635. — Winter, Die Pilze Deutschlands, Oesterreichs und der Schweiz I (Leipzig, 1884) 528, 534.

[4]) Wanderings in New South Wales, Batavia, Pedir Coast, Singapore and China, being the Journal of a Naturalist in those Countries during 1832, 1833, 1834. Vol. I (London, 1834) 319. — Mir nur bekannt aus Maiden, Bibliography of Australian Economic Botany I (Sydney, 1892) p. 2.

[5]) Proceedings of the Linnean Society of New South Wales, Vol. VII. 351, mir nur bekannt aus Maiden, Vegetable exudations, Transactions of the Royal Society of South Australia, Vol. XVI, 1892, Scientific Results of the Elder Exploring Expedition.

fähr 132° östl. Länge, als Outeman bezeichnete Manna bildet handgroſse, lockere Klumpen oder mehr als 30 cm Länge erreichende Stäbe und tritt sehr reichlich auf.

Daſs diese Substanz Mannit enthalte, eigentlich nicht viel anderes ist, als Mannit, begleitet von einer untergeordneten Menge fremder Stoffe, ist von J. H. Maiden nachgewiesen worden.[6]) Er fand in 100 Teilen der Manna von *Myoporum platycarpum:*

Mannit	89,65
Feuchtigkeit	3,50
Reduzierenden Zucker	2,87
Andere Zucker durch Inversion ermittelt	0,51
Durch Bleiessig fällbare Substanzen	2,37
Anorganische Stoffe	1,10

Nach einer von Maiden angeführten Bemerkung der Mrs. Richards soll diese südaustralische Manna in frischem Zustande voll von Insekten (full of insects) sein.

Die von Maiden, dem ungemein rührigen Kurator des technologischen Museums von New South Wales in Sydney untersuchte Manna[7]) war im September 1891 von Helms einem Mitgliede der Elder'schen Forschungsreise, in der Viktoria-Wüste, vielleicht um den 28. Grad südlicher Breite, in West-Australien, gesammelt worden. Daher stammen auch die Proben, die ich der Freundlichkeit des Herrn Maiden verdanke; er hatte ferner dergleichen aus Teroure, 139 Meilen (220 Kilometer) nördlich von Adelaide, erhalten. Die Myoporum-Manna ist demnach im Südwesten des Kontinentes sehr weit verbreitet.

Ihr Aussehen finde ich weit weniger gefällig als das der guten Sorten der sizilianischen Manna; die australische Droge ist von vorherrschend matt-grauer Farbe, stellenweise weiſs, durch und durch krystallinisch. Geruch und Geschmack erinnern aber ganz an die gute Eschenmanna; ich kann nicht zugeben, daſs die erstere nur einen geringen, wenig angenehmen Geschmack (*a sickly sweetness*) besitze, wie K. H. Bennett sagte. Mit dem zehnfachen Gewichte Wasser liefert die Myoporum-Manna eine bräunliche, neutrale Lösung, welche sich mit Tierkohle leicht entfärben läst;

[6]) Sonderdruck aus den Transactions, p. 3.
[7]) Apotheker-Zeitung No. 7 (Berlin, 25. Januar 1893) 39, aus den obigen Transaktions.

Bleiessig veranlafst darin eine kaum merkliche Trübung. Ueber Schwefelsäure stehend verlor die Manna in 2 Tagen 2,6 Proc. an Gewicht; sie hält sich an der Luft ohne feucht zu werden. Aus der wässerigen Lösung krystallisiert sehr bald Mannit heraus. Nach einer im Laboratorium des Professor Tschirch ausgeführten Bestimmung mit alkalischem Kupfertartrat ergaben sich, bezogen auf getrocknete Substanz, 3,79 Proc. Traubenzucker; durch Gährung wurde unerheblich mehr gefunden. Im Polaristrobometer konnte ich in der zehnprozentigen Lösung bei 100 mm Säulenlänge kaum eine Ablenkung wahrnehmen. Zur Verbrennung in offener Platinschale verwendete ich 1,9855 g getrockneter Manna und erhielt 0,010 g, also 0,5 Proc. Asche.

Man sieht, dafs die Manna von Myoporum sehr wohl statt der jetzt gebräuchlichen Manna verwendet werden kann, doch ist ja wohl selbst für Australien diese Möglichkeit von geringer Bedeutung, denn der Verbrauch von Manna scheint sogar in Italien nicht in Zunahme begriffen zu sein, noch weniger in anderen Ländern.

Der oben genannte Sammler Helms hatte am Fusse der Myoporum-Stämme reichliche Mengen der Manna getroffen und ist der Ansicht, dafs ihre Absonderung durch Insektenstiche herbeigeführt werde. Indem ich einige Gramm Manna in Wasser auflöste, erhielt ich einen unwägbaren, bräunlichen an dem Papier haftenden Rückstand, in welchem aber Insekten nicht zu erkennen waren, ebensowenig fanden sich solche bei der Durchmusterung anderer Stücke der Manna. Es bedarf weiterer Nachforschung, um die Frage zu entscheiden, in welcher Art diese Ausscheidung der Myoporum-Stämme zu Stande kommt; von andern der ungefähr 20 Arten der Gattung Myoporum ist eine solche nicht bekannt.

Dagegen ist unlängst von Jandrier[8]) in Kürze über eine an Platanus orientalis beobachtete Manna berichtet worden, die sich durch ihren bis 90 Proc. erreichenden Gehalt an Mannit den oben besprochenen Vorkommnissen dieses Stoffes anreiht. — Es wird eine lohnende Aufgabe der Biologie sein, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen so auffallende Mengen Mannit entstehen können.

---

[8]) Comptes rendus 117 (Oktober 1892) 498.

Ueber das Jalapin (Scammonin).

Von Theodor Poleck.

(Eingegangen den 22. V. 1894).

Eine aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau hervorgegangene und von mir vor ca. 2 Jahren veröffentlichte chemische Untersuchung des Jalapins ist von H. Spirgatis[1]) zum Gegenstand eines Angriffs gemacht worden, den ich im Interesse und zur Klärung der Sache nicht unbeantwortet lassen darf. Da die Arbeit nicht im Archiv sondern in der Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins[2]) veröffentlicht worden ist, so erscheint einmal hier die Mitteilung ihrer Resultate notwendig, andererseits aber macht der eigenartige Ton des Angriffs mir den Abdruck ihrer Motivierung zur Pflicht, den ich hier wörtlich folgen lasse.

„Vor ungefähr 10 Jahren ging aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau eine Inaugural-Dissertation „über das Jalapin und dessen Spaltungsprodukte durch verdünnte Salzsäure“ hervor, in welcher Samelson, unter teilweiser Bestätigung der Angaben früherer Untersuchungen, auch zu einigen nicht uninteressanten neuen Resultaten gelangt war, deren vorläufige Mitteilung ich in der chemischen Sektion der Naturforscher-Versammlung in Magdeburg veranlafst hatte.“

Vor der Veröffentlichung dieser Arbeit in einer Fachzeitschrift wollte ich mir jedoch durch Kontroll-Versuche erst Aufklärung verschaffen über einige auffallende Divergenzen mit den früheren Arbeiten über Jalapin, welche die Identität desselben mit dem Scammonin in Frage stellten, und namentlich über die von Samelson angenommene Bibasicität der Jalapinolsäure, die mir ungeachtet der gut übereinstimmenden Analysen zweifelhaft erschien.“

„Das Material für die Arbeit von Samelson war unter Garantie der Reinheit von Gehe & Comp. in Dresden in gröfserer Menge bezogen, aber fast ganz aufgebraucht worden. Bei erneutem Bezuge wurde mir später von derselben Firma mitgeteilt, dafs das in den Preislisten aufgeführte Jalapin nicht mehr aus den Stipites Jalapae dargestellt werde, diese im Handel überhaupt nicht mehr vorkämen

---

[1]) Dieses Archiv 1894. S. 241.
[2]) Zeitschrift d. allg. österr. Apoth.-Vereins No. 19, 20, 21. 1892.

oder nur sehr schwer zu beschaffen seien. Unter solchen Umständen benutzte ich zur Darstellung von neuen Mengen des Jalapins einen Teil der in der Sammlung des Instituts vorhandenen Droge, auch war mein hochverehrter Freund Professor Flückiger in Strafsburg so gütig, mir eine kleine Quantität Jalapin zur Verfügung zu stellen. Die bei dieser weiteren Untersuchung erhaltenen Resultate bestärkten meine Zweifel, doch war das vorhandene Material noch nicht ausreichend, um vollständige Gewifsheit zu gewinnen, diese war nur zu erreichen durch Verarbeitung notorisch echter Stipites Jalapae. Nach mehreren vergeblichen Versuchen, in den Besitz dieser Droge zu gelangen, erhielt ich endlich im vorigen Jahre durch Vermittlung von Dr. Schuchardt in Görlitz aus London einen gröfseren Posten echter Stipites Jalapae. Dieser lieferte ausreichend Material zur Entscheidung der fraglichen Punkte und haben meine beiden Assisten Dr. Langer und Dr. Grützner mich bei der Prüfung dieser Arbeit unterstützt."

„Es war mir daher nicht früher möglich, die in dem unter meiner Leitung stehenden Institut ausgeführten Arbeiten über das Jalapin im Zusammenhange zu veröffentlichen, ihre Resultate dürften aber nun jeden Zweifel an der Identität der Glykoside aus den Knollen der Stipites Jalapae und von Convolvulus Scammonia L., sowie wohl auch der Ipomoea simulans Hanbury beseitigen."

Nach Aufführung der betreffenden Literatur bemerkte ich noch, „in zwei späteren Arbeiten wies Spirgatis[1]) auf das völlig analoge Verhalten der harzähnlichen Bestandteile von Convolvulus Scammonia L. hin, die er Scammonin nannte und deren Identität mit Jalapin er annahm."

Die vorstehende, Spirgatis bekannte Darstellung hätte ihn zu einer anderen Fassung der Einleitung seines Artikels veranlassen können. Dissertationen sind Erstlings-Arbeiten, sie sollen selbständig ausgeführt werden, ihr Inhalt aber wird erst von Bedeutung, wenn er durch seine Veröffentlichung in einer Fachzeitschrift in den grofsen wissenschaftlichen Kreislauf gelangt. Unter diesen Umständen war es ganz korrekt, wenn ich die Publikation dieser Arbeit bis zur Aufklärung der mir zweifelhaften Punkte zurückhielt, und ebenso kann ich es nicht „einigermafsen komisch" finden, wenn ich nach einer Erklärung des Irrthums von Samelson suchte, den ich sonst als einen zuverlässigen Arbeiter kennen gelernt hatte.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm, B. 116 u. B. 139. 1860 u. 1866.

Zur weiteren Beurteilung des Inhalts der in Rede stehenden Publikation von Spirgatis erscheint die nachstehende Mitteilung der Resultate meiner Arbeit[1]) geboten.

1. Das Jalapin ist seiner Zusammensetzung und seinem ganzen chemischen Verhalten nach identisch mit dem aus der Wurzel von Convolvulus Scammonia L. dargestellten Glykosid Scammonin.

2. Das Jalapin $C_{34} H_{56} O_{16}$ ist das Anhydrid einer zweibasischen Säure, durch Aufnahme von zwei Molekeln Wasser geht es in die entsprechende Säure, die Jalapinsäure $C_{17} H_{30} O_9$ über, deren Baryumsalz die Zusammensetzung $C_{17} H_{28} Ba O_9$ besitzt.

3. Salzsäure spaltet das Jalapin in Zucker und Jalapinolsäure

   $$C_{34} H_{56} O_{16} + 5 H_2 O = 3 C_6 H_{12} O_6 + C_{16} H_{30} O_3$$

   Das von Samelson als Aldehyd charakterisierte Jalapinol konnte unter den Spaltungsprodukten nicht aufgefunden werden.

4. Die Jalapinolsäure besitzt die Formel $C_{16} H_{30} O_3$, sie ist einbasisch, wie durch die Analyse ihres Baryum- und Silbersalzes und ihres Aethylesters bewiesen wird. Sie ist identisch mit Scammonolsäure. Die Annahme von Samelson, die Jalapinolsäure sei zweibasisch und ihre Zusammensetzung werde durch die Formel $C_{16} H_{30} O_4$ ausgedrückt, entspricht daher nicht den thatsächlichen Verhältnissen,

5. Das Jalapin giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure, Kohlensäure, Isobuttersäure und die mit der Sebacinsäure isomere Ipomsäure; dagegen entstand bei der Oxydation des Jalapins durch Kaliumpermanganat keine Ipomsäure, sondern Oxalsäure, Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure.

6. Die Jalapinolsäure zerfällt durch Kaliumpermanganat, wie es scheint ohne weitere Nebenprodukte, in Isobuttersäure, von der ein Teil weiter zu Oxyisobuttersäure oxydirt wird.

$$C_{16} H_{30} O_3 + 4 MnO_4 K = 2 C_4 H_7 KO_2 + 2 C_4 H_7 KO_3 + 4 MnO_2 + H_2 O.$$

Bei einem Vergleich der analytischen Resultate, die bei der Untersuchung der beiden Glykoside Scammonin und Jalapin von

[1]) l. c.

Spirgatis und mir erhalten wurden, stellt sich deren vollständige Uebereinstimmung heraus, sie ergänzen und bestätigen sich gegenseitig, wie nachstehende Mittelzahlen zahlreicher unter einander stimmender Analysen beweisen.

Spirgatis	Poleck		
Scammonin	Jalapin	berechnet nach	$C_{34}H_{56}O_{16}$
C 56,50 Proz.	56,45 Proz.	„	56,66 Proz.
H 7,97 „	7,93 „	„	7,78 „
O 35,53 „	35,62 „	„	35,56 „
100,00 Proz.	100,00 Proz.		100,00 Proz.
Scammonins.	Jalapins.	berechnet nach	$C_{34}H_{60}O_{18}$
C 54,59 Proz.	53,50 Proz.	„	53,96 Proz.
H 8,16 „	7,93 „	„	7,94 „
O 37,25 „	38,57 „	„	38,10 „
100,00 Proz.	100,00 Proz.		100,00 Proz.
Scammonols.	Jalapinols.	berechnet nach	$C_{16}H_{30}O_3$
C 70,95 Proz.	70,80 Proz.	„	71,11 Proz.
H 11,51 „	11,26 „	„	11,11 „
O 17,54 „	17,94 „	„	17,78 „
100,00 Proz.	100,00 Proz.		100,00 Proz.
Scammonins. Baryum	Jalapins. Baryum	berechnet nach	$(C_{16}H_{29}O_3)_2Ba$
C 56,71 Proz.	56,74 Proz.	„	56,88 Proz.
H 9,00 „	8,99 „	„	8,60 „
O 14,10 „	14,50 „	„	14,23 „
Ba 20,19 „	19,77 „	„	20,29 „
100,00 Proz.	100,00 Proz.		100,00 Proz.

Spirgatis	Poleck		
Aethylester d. Scammonolsäure	Aethylester d. Jalapinsäure	berechn. nach	$C_{16}H_{29}(C_2H_5)O_3$.
C 72,39 Proz.	72,30 Proz.	„	72,48 Proz.
H 11,65 „	11,49 „	„	11,42 „
O 15,96 „	16,21 „	„	16,10 „
100,00 Proz.	100,00 Proz.		100,00 Proz.

Bei der Oxydation der Scammonolsäure mit Salpetersäure erhielt Spirgatis Ipomsäure und Oxalsäure, das gleiche Resultat gab die Oxydation der Jalapinolsäure. Die Oxydation des Scammonins durch Kaliumpermanganat hat Spirgatis nicht untersucht.

Dieser vollständigen Uebereinstimmung beider Untersuchungen steht nur die eine Differenz in der Zusammensetzung der Baryumsalze der Scammonin- und Jalapinsäure gegenüber.

Spirgatis Baryumsalz	berechn. n. d. Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$ 3BaO in alten Aequivalentgewichten	Poleck	berechnet nach $C_{34}H_{56}O_{18}Ba_2$
C 42,26 Proz.	42,97 Proz.	39,41 Proz.	39,76 Proz.
H 6,02 „	5,88 „	5,58 „	5,45 „
O 30,04 „	29,71 „	28,49 „	28,09 „
Ba 21,68 „	21,44 „	26,52 „	26,70 „
100,00 Proz.	100,00 Proz.	100,00 Proz.	100,00 Proz.

Salze mit einem anderen Baryumgehalt, wie jener meiner vorstehenden Analyse konnten in wiederholten Darstellungen nicht erhalten werden. Ich mufs daher den von Spirgatis angefochtenen Satz meiner Abhandlung in seinem ganzen Umfange aufrecht erhalten:

„es sind daher die Angaben von W. Mayer[1]), der die Existenz von drei Baryumsalzen durch seine Analyse begründet zu haben glaubt, wie jene von Spirgatis[2]) und Keller[3]) hinfällig, um so mehr, als die Zusammensetzung dieser Salze eine in jeder Beziehung ungewöhnliche und auch mit der Zusammensetzung der Jalapinsäure nicht in Uebereinstimmung zu bringen wäre."

„Die von Mayer und Spirgatis aufgestellte Formel der Jalapinsäure entspricht daher nicht den thatsächlichen Verhältnissen."

Der Angriff von Spirgatis macht mir eine nähere Begründung dieser Sätze zur Pflicht.

Mayer[1]) hat in zehn verschiedenen Darstellungen Baryumsalze der Jalapinsäure erhalten, deren Gehalt von 9,59 Proz. bis 24,03 Proz. Baryumoxyd schwankt und Kromer[4]), auf den sich Spirgatis auch beruft, bemerkt, dafs das Scammonin, je nachdem Baryumhydrat in der Kälte oder Wärme einwirkt, verschiedene Mengen von Baryt zu binden im Stande ist. Ich vermag nun nicht zu entscheiden, warum Spirgatis kein Salz mit höherem Baryumgehalt erhalten hat, wohl aber läfst sich aus seiner Arbeit erkennen, wie er zu

---

1) Annal. d. Ph. u. Chem. B. 95. 1855 S. 142.
2) l. c. S. 303.
3) Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. 104 S. 72.
4) Studien über die Convolvulaceenglykoside. Dorpat 1892, S. 21.

dieser unrichtigen Formel der Jalapinsäure und ihres Baryumsalzes gelangte.

Spirgatis adoptierte die von Mayer aus den Analysen der Jalapinsäure berechnete und in den alten Aequivalentgewichten aufgestellte Formel $C_{68} H_{56} O_{32}$ 3HO und im Anschlufs daran die Formel ihres Baryumsalzes $C_{68} H_{56} O_{32}$ 3BaO, während Mayer und Spirgatis aus ihren Analysen mit gleichem Recht die Formel der Säure $C_{68} H_{56} O_{32}$ 4HO hätten ableiten können, die in den gegenwärtigen Atomgewichten ausgedrückt der Molekularformel $C_{34} H_{60} O_{18}$ entspricht und damit in einfachen Beziehungen zum Jalapin und Scammonin und dessen gesamten chemischen Verhalten steht. Bei der Identität dieser beiden Körper fällt wohl der Vorwurf von Spirgatis, „wie Poleck über die Zusammensetzung einer Verbindung urteilen konnte, welche er seiner eignen Angabe nach nie unter Händen hatte“, in sich zusammen.

Ich habe nichts weiteres hinzuzufügen, wohl aber ergreife ich gern diese Gelegenheit, um zu meiner Abhandlung über das Jalapin nachträglich zu bemerken, dafs die Spaltung des Jalapins in Zucker und Jalapinolsäure die Verdopplung der von mir aufgestellten Formel der Jalapinsäure notwendig macht.

$$\underset{\text{Jalapin}}{C_{34} H_{56} O_{16}} + 2H_2O = \underset{\text{Jalapinsäure}}{C_{34} H_{60} O_{18}}$$

und diese Säure daher als eine vierbasische Säure aufzufassen ist, womit die Zusammensetzung ihres Baryumsalzes $C_{34} H_{56} Ba_2 O_{18}$ vollständig übereinstimmt.

Breslau, den 20. Mai 1894.

Pharmaceutisches Institut der Universität.

Zur Kenntniss des Espen-Theeres.

Von Mag. pharm. Wilhelm Adolphi.

(Eingegangen den 1. 5. 1894).

Die „Veröffentlichung von Nencki und Sieber[1]) über die chemische Zusammensetzung des russischen Nadelholztheeres und seine desinfizirenden Eigenschaften“ hat in Rufsland in kurzer Zeit eine Reihe von Publikationen über diesen Gegenstand zur Folge gehabt. Bekanntlich empfahl Nencki den Fichtenholztheer als Desinfektionsmittel auf Grund zahlreicher Versuche mit Reinkulturen und Dejektionen Cholerakranker, während Birken- und Espentheer, welche gleichfalls in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden, sich als Desinfektionsmittel weniger wirksam erwiesen.

Nencki und Sieber machten zuerst Mitteilung über die chemische Zusammensetzung des von ihnen empfohlenen Theeres und fanden in den Phenolen des Fichtenholztheeres nur Brenzcatechinderivate, und zwar liefsen sich mit Sicherheit Guajacol und dessen Homologe — Methyl — Aethyl — und Propylguajacol — nachweisen. Diese Homologen mit Kali geschmolzen wurden zu Protocatechusäure oxydirt, wodurch auch die Stellung der Seitenkette festgestellt wurde. Derivate ein- und dreiwertiger Phenole wurden nicht gefunden.

In den Phenolen des Birkentheeres hat Pfrenger[2]) sowohl einwertige Phenole — Phenol par excellence (allerdings nicht mit Sicherheit), Kresol und Xylenol, — als auch zweiwertige Phenole — Guajacol und Kreosol — gefunden.

Der Espentheer von *Populus tremula* wird in Centralrufsland fabriziert. Ueber seine Zusammensetzung existieren in der Litteratur fast gar keine Angaben. Markownikoff[3]) giebt an, dafs sich

---

[1]) Archiv für exp. Pathol u. Pharmakol. Bd. 33, pag. 1.
[2]) Archiv der Pharmacie Bd. 228 (1890) pag 713.
[3]) Referat des Wratsch 1893. pag. 506, entnommen den „Rufsk. Wedomosti“ 21. IV. 1893.

ein reiner Espentheer, hinsichtlich seines Phenolgehaltes, besser als andere Holztheere zu Desinfektionszwecken geeignet erweise. Leider fehlen nähere Angaben über die Methode der Bestimmung der Phenole. Er hat Holztheere mit 11 Proz. — 38,5 Proz. Phenol unter den Händen gehabt. Nencki und Sieber hatten einen Espentheer aus Nishni-Nowgorod, der 10 Proz. Essigsäure enthielt und dessen, bei 260° siedende Anteile des Destillates, mit einer Lösung von Kaliumbichromat geschüttelt, leicht in Cörulignon übergingen, was auf Anwesenheit von Pyrogallolderivaten beruht.[4]) Dieses sind die einzigen Angaben über Espentheer.

Der Unterschied der drei Theersorten ist somit folgender: Birkentheer enthält Derivate von 1- und 2- wertigen Phenolen, Fichtenholztheer nur von 2-wertigen und im Espentheer gleichwie im Buchentheer sind die Derivate von 3-wertigen Phenolen vorhanden. Es schien daher interessant zu sein, die chemische Zusammensetzung des Espentheeres kennen zu lernen, besonders da sein antiseptisches Verhalten bereits studiert ist.

Vorliegende Arbeit ist leider aus von mir unabhängigen Gründen nicht zu dem gewünschten Abschlufs gebracht worden, da aber meine Beobachtungen von Wert für eine spätere Untersuchung sein können, so erlaube ich mir, sie hier in Kürze mitzuteilen.

Der Espentheer war von Herrn Bormann aus Nishni-Nowgorod bezogen und stellte eine schwarze, ölige, fast schmierige Flüssigkeit, von eigentümlich unangenehmen brenzlichen Geruch dar, welche von Krystallflittern durchsetzt war, die schon bei geringem Erwärmen verschwanden und keine Pimarsäurereaktion[5]) geben, wie dieses bei den Krystallen einiger Sorten des Fichtenholztheeres der Fall ist.

In absolutem Alkohol und Aceton ist der Espentheer fast vollkommen löslich, während Alkohol von 95°, Aether, Chloroform, Benzol nur unvollkommen lösten, Petroleumäther wurde aber nur wenig

---

[4]) A. W. Hoffmann. Berl. chem. Berichte XI. pag. 329.

[5]) Liebermann. Berl. chem. Berichte 1884, pag. 1886. Pimarsäure (hier also der Theer) in Essigsäureanhydrid gelöst, giebt nach Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure eine blaue bis blauviolette Färbung, die bald verschwindet.

gefärbt. Alkali löst leicht und vollkommen; die Lösung von 1 Teil Theer in 3 Teilen 5 Proz. Natronlauge erstarrt aber schon bei ruhigem Stehen bei Zimmertemperatur zu einer ziemlich festen Masse. Beim Fichtenholztheer ist dies nicht der Fall, wohl aber schied sich ein in mehr Wasser löslicher Bodensatz ab.

Das spec. Gewicht des Theeres betrug bei 15° 1,0586. Der Säuregrad wurde durch Titrieren einer gewogenen Menge mit Normalsoda unter Anwendung von Lacmuspapier als Indicator ermittelt, und betrug auf Essigsäure berechnet 4,4 Proz.

1 Teil Theer mit ca. 10 Teilen Wasser geschüttelt und filtriert, giebt ein Theerwasser, welches stark sauer reagiert und gelblich, mit einem Stich ins rötliche gefärbt ist. Setzt man diesem Theerwasser Barytwasser hinzu, so wird dasselbe hellbraun, durch Ammoniak oder Kalkwasser rotbraun gefärbt. Eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung färbt das Theerwasser intensiv rot, diese Färbung ist sehr beständig; setzt man einige Tropfen Soda oder Ammoniak hinzu, so geht sie in rotviolett über.

Ferner wurden die von Hirschsohn[1]) zur Unterscheidung von Tannen- und Birkentheer angegebenen Reaktionen mit Anilin und Kupferacetat auch mit dem Espentheer angestellt.

1) 1 Teil Theer wurde mit 10 Teilen Wasser geschüttelt und filtriert, zu 5 ccm dieses Theerwassers wurden 2—3 Tropfen Anilin und einige Tropfen Salzsäure zugesetzt und stark geschüttelt. Die Mischung war rot gefärbt, etwas zugesetztes Chloroform nahm intensiv rote Farbe an.

2) 1 Teil Theer mit 20 Teilen Petroleumäther geschüttelt und filtriert, gab eine gelbliche Lösung, die beim Schütteln mit einem gleichen Volumen Kupferacetatlösung (1 : 1000) nicht verändert wurde.

Die Reaktionen der verschiedenen Theere sind also folgende:

	Fichtentheer	Birkentheer	Espentheer
Wässerige Lösung mit Fe_2Cl_6	rot	grün	rot
„ „ „ Anilin HCl	rot	gelblich	rot
„ „ „ Kalkwasser	rötlichbraun	rotbraun	rotbraun
Petroleumätherauszug m. Kupferacetat	grünlich	farblos	farblos

[1]) Pharmac. Zeitschr. f. Russl. 1893, pag. 660.

Behufs Isolierung der einzelnen Bestandteile des Espentheeres wurde auf folgende Weise verfahren: ca. 35 Ko Theer wurden in einer Kupferretorte in Portionen von 3—4 Ko überdestilliert. So lange der Theer noch Wasser enthält, tritt hierbei ein sehr lästiges Schäumen ein und darf die Destillationsblase daher nur $^1/_4$—$^1/_3$ gefüllt sein. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis ein in den Retortenhals gesetztes Thermometer c. 300° zeigte. Es waren dann fast alle flüchtigen Bestandteile übergegangen und in der Retorte verblieb ein harziger Rückstand, der erkaltet sehr spröde war und sich durch Herausschlagen leicht entfernen liefs. Das Destillat ist dunkel gefärbt und enthält noch mit übergespritzten Theer, es ist daher zweckmäfsig, dasselbe nochmals überzudestillieren. Man erhält auf diese Weise aus dem Theer ca. 72 Proz. an Destillat.

Das Destillat ist stark sauer und wird nun mit Sodalösung geschüttelt und bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die wässerige Flüssigkeit wird getrennt und besonders verarbeitet, während dem öligen Teil des Destillates das gleiche Volumen, ca. 20 Proz. Kalilauge zugesetzt, stark durchgeschüttelt und dann absetzen gelassen wird. Es schieden sich beim Stehen zwei Schichten ab; die obere bestand aus Kohlenwasserstoffen, während die untere die Phenole in alkalischer Lösung enthielt und tiefbraun gefärbt war. Die alkalische Lösung wurde nun direkt in überschüssige Salzsäure fliefsen lassen und so von den Kohlenwasserstoffen getrennt; letztere betrugen 15 Proz. vom angewendeten Theer. Die durch die Salzsäure freigemachten Phenole wurden im Scheidetrichter getrennt und betrugen 16,7 Proz., sind aber keineswegs rein, sondern enthalten noch Kohlenwasserstoffe, da die alkalischen Phenollösungen die Eigenschaft haben, dieselben in beträchtlicher Menge zu lösen.

Die alkalischen Waschwässer des Destillates enthielten die Natronsalze flüchtiger Fettsäuren. Um letztere zu erhalten, wurde das Waschwasser bis zur Krystallhaut eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Es schieden sich hierbei viel Krystalle ab, die aus essigsaurem Natron bestanden. Ein kleinerer Teil der Krystalle wurde mit Tierkohle gereinigt und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die reinen Krystalle wurden in wässeriger Lösung mit Silbernitrat versetzt. Es schieden sich bald lange Nadeln aus, welche aus heifsem Wasser

umkrystallisiert und bei c. 50° getrocknet wurden. Beim Veraschen gaben

0,4132 g Substanz 0,2662 g Ag = 64,42 Proz. Ag

Essigsaures Silber verlangt 64,67 Proz. Ag.

Die gröfste Menge des essigsauren Natrons wurde durch wiederholtes Auskrystallisieren fortgeschafft. Die zurückbleibende dunkelgefärbte Mutterlauge wurde mit Tierkohle behandelt und mit Schwefelsäure (1 : 2) versetzt, wobei sich die Fettsäuren als ölige Schicht abschieden. Sie wurden getrennt, nochmals in Soda gelöst und wieder zersetzt. Die Fettsäuren wurden nun überdestilliert und gaben alsdann nur eine ganz schwache Reaktion mit Eisenchlorid. Etwa die Hälfte ging bis 130° über und wurde getrennt aufgefangen. Der Rest siedete bis 220°.

Dieser Anteil wurde nochmals fraktioniert und wurden alsdann aus den einzelnen Fraktionen Silbersalze dargestellt. Durch Analyse derselben konnten Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure nachgewiesen werden.

Im Espentheer sind also, gleichwie in den anderen Holztheerarten, aufser der, die Hauptmenge ausmachenden Essigsäure, in geringer Menge ihre höheren Homologen vorhanden.

Leider war die Menge der flüchtigen Fettsäuren so gering, dafs ihr optisches Verhalten und ihre Guanaminverbindungen[1]) nicht studiert werden konnten, was Aufschlufs über ihre molekulare Konstitution gegeben hätte.

Es sei hier noch erwähnt, dafs Herr Goedike im Espentheer feste Fettsäuren vom Schmelzpunkte ca. 60° gefunden hat, nach derselben Methode wie Nencki und Sieber[2]) solche im Birkentheer nachgewiesen haben. Bisher sind diese festen Fettsäuren nicht untersucht worden. Fichtenholztheer enthält keine festen Fettsäuren.

Die von den Phenolen getrennten Kohlenwasserstoffe wurden nochmals mit Natronlauge geschüttelt, um sie von den letzten Resten anhaftender Phenole zu trennen. Alsdann wurden sie aus Glasretorten wiederholt fraktioniert und die Fraktionen zu je 10°

---

[1]) Haaf, Nachweis und Bestimmung flüchtiger Fettsäuren: Journ. f. prakt. Chemie, XVIII, pag. 75.

[2]) Archiv f. experim. Patholog. u. Pharmac. Bd. 33, pag 19.

besonders aufgefangen. Ihr Siedepunkt lag zwischen 100° und 340°, die Hauptmengen aber gingen bei 210°—260° über. Die niedrigsiedenden Fraktionen waren gelblich gefärbt, von dünnflüssiger Beschaffenheit und von terpentinähnlichem Geruch; bis 250° resultierte eine opalisierende, grünbraune Flüssigkeit, über 300° dagegen waren die Fraktionen dunkelbraun gefärbt und dickflüssig, sodafs sich bei Zimmertemperatur feste Antheile abschieden, die sich aber bei einer ganz geringen Temperaturerhöhung wieder auflösten. Dieser Umstand erschwerte die Isolierung des festen Kohlenwasserstoffes. Durch Ausfrierenlassen der Fraktionen wurde auch nichts erreicht; sie erstarrten allerdings fast ganz, beim Absaugen der Krystalle von den flüssig gebliebenen Anteilen im Zimmer schmolzen sie aber sehr rasch.

Es wurde daher in folgender Weise verfahren: Die Fraktionen von 290°—340° wurden mit 1—$1^1/_2$ Volumen absolutem Alkohol oder Aceton versetzt und in kleinen Mengen in sehr starke Kältemischung (unter —20°) gestellt. Es schieden sich alsdann die festen Kohlenwasserstoffe aus und wurden rasch auf einem Saugfilter abgesogen, während das Filtrat immer wieder in die Kältemischung gestellt und von neuem filtriert wurde.

Die sich ausscheidenden Krystalle lösten sich in heifsem absolutem Alkohol oder Aceton sehr leicht, schieden sich aber beim Erkalten wieder vollkommen aus. Dieses Verhalten wurde zur weiteren Reinigung benutzt und die gewonnenen weifsen Krystalle schliefslich in einem Gläschen bei 100° getrocknet.

Der Körper hatte ein paraffinähnliches Aussehen und Eigenschaften, sein Schmelzpunkt lag bei 42°. Eine Analyse zeigte jedoch, dafs der Körper noch Sauerstoff enthielt, also nicht aus reinen Kohlenwasserstoffen bestand. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper nun in heifsem absoluten Alkohol, der Kalihydrat enthielt, gelöst und einige Zeit unter Umschütteln im Dampfbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Paraffin an der Oberfläche in Tropfen ab, die besonders herausgenommen wurden, während sich aus der alkalischen Lösung allmälig ein Salz abschied, welches sich als fettsaures Kali erwies.

Das Paraffin wurde mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und die rein weifsen Krystalle bei 100° getrocknet.

In seiem Aussehen und seinen Eigenschaften entsprach der Körper nun vollkommen dem Paraffin. Sein Schmelzpunkt lag bei 38° und bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

0,1682 g geben 0,5260 g CO_2 = 85,29 Proz. C
0,2214 g HO_2 = 14,63 Proz. H.

Die Zusammensetzung des Paraffins ist von verschiedenen Autoren je nach der Herkunft verschieden gefunden, im Mittel aber:

C = 85,15 Proz.
H = 14,85 Proz.

In den höchstsiedenden Anteilen der Kohlenwasserstoffe des Espentheers ist somit Paraffin enthalten, während mir nicht gelungen ist, dasselbe auf gleiche Weise aus den Kohlenwasserstoffen des Fichten- und Birkentheeres abzuscheiden.

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe konnte ich nicht in den Kreis meiner Untersuchungen ziehen.

Die auf obenbeschriebene Weise erhaltenen Phenole wurden in Glaskolben fraktioniert und in Fraktionen von je 10° besonders aufgefangen. Ihr Siedepunkt lag zwischen 200°—290°, und zwar siedete mehr als die Hälfte zwischen 250 und 270° (Pyrogallussäure-Dimethyläther siedet bei 253°, Methylpyrogallussäure siedet bei 265°. Die Fraktionen bis 230° gaben mit Eisenchlorid Brenzcatechinreaktion, während die höheren Fraktionen Pyrogallolreaktion zeigten und sich in alkalischer Lösung an der Luft sehr rasch tiefschwarz färbten.

Wie schon bemerkt, waren die abgeschiedenen Phenole noch keineswegs rein; es schied sich beim Abkühlen noch ziemlich viel Paraffin ab. Ein wiederholtes Lösen in Alkali und Abscheiden mit Salzsäure hatte keinen Zweck, weil die Kohlenwasserstoffe immer wieder mit in Lösung gehen. Das einzige Mittel, die Phenole rein zu erhalten, war nach dem Vorgange von Nencki und Sieber[1]) sie in Pikrate überzuführen und durch Destillation mit Sodalösung im Dampfstrome die freien Phenole überzudestillieren.

Zu diesem Zwecke wurden 200 g der Fraktionen von 200° bis 230° in ca. 50 Proz. Alkohol gelöst, mit 400 g Pikrinsäure, in ebenso starkem Alkohol gelöst, versetzt und diese Mischung im Dampfbade bis zur beginnenden Krystallisation verdunstet. Die

[1]) Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmakol. Bd. 33, pag. 7.

ausgeschiedenen Krystalle waren ziemlich gleichartig und stellten hellgelbe Nadeln vor. Sie wurden auf einem Saugfilter getrennt, mit konz. Sodalösung im Ueberschufs versetzt und im starken Dampfstrom destilliert. Auf dem Destillat schwamm das Phenol, welches mit Aether aufgenommen wurde. Letzterer wurde alsdann verdunstet, die restierenden Phenole mehrmals fraktioniert und in Fraktionen zu je 2° besonders aufgefangen. Der Siedepunkt lag bei 202°—228°; die Hauptmenge siedete bei 212°.

Aus der Fraktion 204°—206° wurde auf angegebene Weise ein Pikrat dargestellt, jedoch mufste hierbei acht gegeben werden, dafs Phenol im Ueberschufs vorhanden war, damit die ausgeschiedenen Krystalle keine Pikrinsäure beigemischt enthielten, sondern ausschliefslich aus hellgelben Nadeln bestanden (beigemengte Pikrinsäurekrystalle sehen unter dem Mikroskop nur sehr schwachgelb gefärbt, fast farblos aus).

Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Pikrates lag bei 90°. Nach Goedicke[2]) schmilzt Guajacolpikrat bei 86°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2265 g gaben 23,0 ccm N, bei 16,5° und 756 mm = 11,79 Proz. N.

$C_6H_4\left(\begin{matrix}O\,CH_3\\OH\end{matrix}\right) + C_6H_2(NO_2)^3OH$ verlangt 11,90 Proz. N

Es besteht somit das niedrigsiedendste Phenol des Espentheers aus Guajacol, und nicht, wie im Birkentheer, aus einem einatomigen Phenol.

Durch Uebernahme einer Stellung in einer chemischen Fabrik wurde ich leider verhindert, diese Untersuchungen weiter fortzusetzen.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Herrn Prof. Nencki am Kaiserlichen Institut für Experimental-Medizin.

---

[2]) Berl. chem. Berichte XXVI, pag. 3044.

INHALT.

Eingegangene Beiträge.

Oberländer, Über den Tolubalsam.

(Geschlossen den 25. August 1894.)

Ueber Quecksilberformamid.

Von B. Fischer und B. Grützner.

(Eingegangen den 10. Juni 1894.)

Im Jahre 1883 ist von Liebreich das Quecksilberformamid zur therapeutischen Verwendung empfohlen worden. Liebreich gab eine Vorschrift zu einer Lösung von Quecksilberformamid, welche in 1 ccm die 0,01 g Sublimat entsprechende Menge Quecksilberformamid gelöst enthält.

Die reine Verbindung $Hg(HCO . NH)_2$ wurde von Liebreich nicht beschrieben.

Da nun das Quecksilberacetamid [1] und das Quecksilberpropionamid [2] krystallisierte Verbindungen sind, so schien es nicht unmöglich, auch das Quecksilberformamid in festem, bezw. krystallisiertem Zustande zu erhalten, und in dieser Absicht wurden die nachstehenden Versuche ausgeführt.

Denselben lag die Beobachtung zu Grunde, dafs, wenn man eine konzentrierte Lösung des Quecksilberoxyds in Formamid in eine gröfsere Menge hochprozentigen Alkohols eingiefst, ein weifser Niederschlag erhalten wird, welcher bei Einhaltung gewisser Bedingungen in unzersetztem Zustande zur Analyse gebracht werden kann. Dieser Niederschlag wurde zuerst für das bisher unbekannte Quecksilberformamid gehalten; es hat sich jedoch herausgestellt, dafs derselbe ein basisches Quecksilberformamid ist.

Basisches Quecksilberformamid.

Darstellung. Quecksilberchlorid - Lösung wird durch überschüssige Kalilauge gefällt, der Niederschlag zunächst durch Dekantieren, schliefslich auf glattem Filter vollständig ausgewaschen und mit der Wasserluftpumpe abgesaugt. Das feuchte Quecksilberoxyd bringt man in eine Porzellanschale und löst es in der gerade hinreichenden Menge Formamid unter gelindem Anwärmen auf dem Wasserbade. Zu der durch Fällung von 27 g Quecksilberchlorid entstandenen Menge Quecksilberoxyd werden etwa 10,8 g Formamid

[1]) Strecker, Ann. d. Chem. 103, pag. 321. Markownikow, Journ. pr. Chem. 1863, pag. 325.
[2]) Sestini, Zeitschr. f. Chem. 1871. 34.

gebraucht. Nach dem Filtrieren erhält man eine fast wasserhelle, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit. Giefst man diese in eine gröfsere Menge 95 prozentigen Alkohols ein, so entsteht ein weifser, amorpher Niederschlag. Dieser wird abfiltriert und auf Thonplatten bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Ist das benutzte Formamid nicht ganz rein, so zersetzt sich dieser Niederschlag während des Trocknens unter Abscheidung von pulverförmigem grauen Quecksilber und Entwickelung von Ammoniak. Das gleiche tritt ein, wenn das Trocknen bei zu hoher Temperatur (über 35°) und unter Einwirkung des Lichtes erfolgt. Wendet man jedoch ein reines Formamid an und verfährt man beim Trocknen mit der nötigen Vorsicht und Sorgfalt, so gelingt es, den Niederschlag unzersetzt in trocknen Zustand zu bringen. Das auf diese Weise erhaltene weifse Pulver wird in trockenem Zustande langsam durch das Licht zersetzt; für sich erhitzt tritt unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von Quecksilber tiefgreifende Zersetzung ein. In Wasser und Alkohol ist der Körper fast unlöslich, hingegen löst er sich in Formamid, sowie in verdünnter Salzsäure zu klaren Flüssigkeiten auf. Setzt man zu der salzsauren Lösung Kalilauge im Ueberschufs, so entsteht ein gelblichweifser Niederschlag, der beim Erwärmen unter gleichzeitiger Entwickelung von Ammoniak sich fast gar nicht verändert. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung fällt zunächst ein flockiger, gelblichweifser Niederschlag aus, der erst nach längerem Einleiten rein schwarz wird, während durch Schwefelammonium + Ammoniak sofort schwarzes Quecksilbersulfid gefällt wird.

Die quantitativen Bestimmungen des Quecksilbers als Sulfid und als Quecksilberchlorür gaben keine übereinstimmenden Resultate.

Die Bestimmungen als Quecksilbersulfid ergaben folgende Zahlen:

Gefunden: Hg I. 81,06 Proz. II. 78,89 Proz.

Die Bestimmungen als Quecksilberchlorür lieferten folgende Werte:

Gefunden: Hg I. 77,36 Proz. II. 78,21 Proz. III. 77,83 Proz.

Die bei den letzteren Bestimmungen erhaltenen Niederschläge (von Hg_2Cl_2) gaben beim Behandeln mit Kalilauge deutlich nachweisbare Mengen von Ammoniak. Es lag also auf der Hand, dafs

die so erhaltenen Zahlen dem wahren Quecksilbergehalt nicht entsprachen.

Erst die Bestimmung als metallisches Quecksilber führte zu übereinstimmenden, verwertbaren Resultaten. Dieselbe wurde in folgender Weise ausgeführt:

In eine etwa 45 cm lange, auf der einen Seite zugeschmolzene, schwer schmelzbare Glasröhre wurde zunächst eine kurze Schicht eines Gemenges von Natriumbicarbonat und Calciumcarbonat gebracht, dann eine Lage frisch ausgeglühter, gebrannter Kalk, darauf das Gemisch der Substanz mit Aetzkalk und schliefslich noch eine Lage reiner Aetzkalk, welcher durch einen Asbestpfropfen nach aufsen abgeschlossen war. Das ausgezogene offene Ende der Röhre tauchte in eine Vorlage mit etwas Wasser ein. Man erhitzt die Röhre, bei dem offenen Ende beginnend, sodafs die aus dem Gemisch von Natriumbicarbonat und Calciumcarbonat zuletzt frei werdende Kohlensäure die letzten Spuren Quecksilberdampf in die Vorlage übert treibt. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol wird die Quecksilberkugel über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

Der Gehalt an Ammoniak wurde bestimmt durch Erhitzen des Quecksilberformamids mit Kalilauge nach Zusatz von Schwefelkalium Auffangen des Ammoniaks in Normalsalzsäure und Titrieren.

	Gefunden:		i. Mittel:
Darstellung I.	77,01 Proz. Hg	6,77 Proz. NH_3	77,28 Proz. Hg
	76,87 „ „	6,69 „ „	6,72 „ NH_3
„ II.	77,66 „ „	6,80 „ „	
	77,60 „ „	6,63 „ „	

Nach diesen Ergebnissen konnte das analysierte Produkt unmöglich das gesuchte Quecksilberformamid $(HCO\,NH)_2\,Hg$ sein, denn für dieses berechnen sich Hg = 69,44 Proz. und NH_3 = 11,80 Proz. Dagegen stimmen die Analysen auf eine Verbindung von der Zusammensetzung $HCO{NH \atop OH}{>}Hg$, also auf ein basisches Quecksilberformamid.

Berechnet für: $HCO{NH \atop OH}{>}Hg$	gefunden i. Mittel:
76,62 Proz. Hg	77,28 Proz. Hg
6,51 „ NH_3	6,72 „ NH_3

Es wurde nun versucht, Salze dieses basischen Quecksilberformamids darzustellen.

Verbindungen des bas. Quecksilberformamids mit Salzsäure.

Trägt man das vorstehend beschriebene trockene basische Quecksilberformamid in überschüssige Salzsäure ein, so löst es sich auf. Aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen mit Eiswasser nadelförmige Krystalle ab. Diese wurden abgesaugt, zunächst auf Thonplatten, dann über Chlorcalcium getrocknet. Das Salz löst sich in Wasser klar und leicht auf. Die Lösung reagiert sauer und fällt Eiweifs; auf Zusatz von Kochsalz wird sie neutral und fällt dann Eiweifs nicht mehr aus. Durch Kalilauge wird kein gelbes Quecksilberoxyd, sondern ein flockiger, weifslichgelber Niederschlag abgeschieden, welcher beim Kochen sich nur wenig dunkler färbt. Gleichzeitig tritt Entwickelung von Ammoniak auf.

Die quantitative Bestimmung des Quecksilbergehaltes erfolgte wie bei dem Quecksilberformamid, diejenige des Chlores durch Glühen im Porzellantiegel mit Soda und Ausfällen des in Wasser gelösten und mit Salpetersäure angesäuerten Glührückstandes mittelst Silbernitrat.

Es wurden folgende Werte erhalten:

60,16 Proz. Hg	28,58 Proz. Chlor	i. Mittel:	60,06 Proz. Hg
59,97 „ „	28,70 „ „		28,64 „ Cl

Durch Division mit den Atomgewichten gelangt man zu den Verhältniszahlen: Hg 0,300, Cl 0,806 oder Hg 1 zu Cl 2,686, verdoppelt Hg 2 zu Cl 5.

Ein Salz von der Zusammensetzung: $\left(HCO\begin{matrix}NH\\Cl\end{matrix}\!\!>Hg\right)_2 \cdot 3HCl$ verlangt: 59,83 Proz. Hg und 26,55 Proz. Cl.

Das neutrale Salz kann nach dieser Analyse nicht vorliegen; ebensowenig Quecksilberchlorid, welches 73,8 Proz. Hg und 26,2 Proz, Cl. verlangt. Dagegen stimmen die Resultate einigermafsen auf ein Salz obiger Zusammensetzung. In demselben wird Anlagerung von Salzsäure angenommen. Dafs diese in der That stattgefunden haben mufs, beweist das Atomverhältnis 2 : 5 zwischen Quecksilber und Chlor.

Wir versuchten nun durch Einwirkung einer konzentrierten Quecksilberformamid-Lösung auf Salzsäure zu einer normalen salzsauren Verbindung zu gelangen. Das Salz, welches wir erhielten war jedoch kein salzsaures Quecksilberformamid, sondern ein der

vorstehend beschriebenen Verbindung nahestehendes Produkt, nur durch den Mindergehalt der angelagerten Salzsäure unterschieden.

Tropft man nämlich zu Salzsäure konzentrierte Quecksilberformamid-Lösung, so erzeugt jeder einfallende Tropfen einen amorphen, weifsen Niederschlag, der sich beim Umrühren wieder auflöst. Endlich tritt ein Punkt ein, wo der Niederschlag sich nur sehr langsam auflöst und nadelförmige Kryställchen sich auszuscheiden beginnen. Nach längerem Verweilen in der Kälte erstarrt fast die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher abgesaugt und auf Thonplatten ohne Anwendung von Wärme lufttrocken gemacht wird. Das trockene Salz löst sich in Wasser mit saurer Reaktion, jedoch schwerer als die andere salzsaure Verbindung, die wässerige Lösung wird gleichfalls auf Zusatz von Kochsalz neutral, Kalilauge fällt graugelblich, beim Erwärmen tritt Ammoniakgeruch auf.

Gefunden:

63,38 Proz. Hg. 22,64 Proz. Cl, 6,04 Proz. NH_3
63,33 Proz. Hg, 22,62 Proz. Cl, 6,02 Proz, NH_3

im Mittel:

63,35 Proz. Hg, 22,63 Proz. Cl, 6,03 Proz. NH_3

Aus diesen Werthen ergiebt sich durch Division mit den Atomgewichten das Verhältnis von 0,316 Hg zu 0,637 Cl oder 1 Hg zu 2,01 Chlor, verdoppelt 2 Hg zu 4 Cl.

Ein Salz von der Zusammensetzung: $\frac{HCO.NH}{Cl} > Hg.HCl$ verlangt: 63,29 Proz. Hg, 22,46 Proz. Cl, 5,37 Proz. NH_3, Zahlen welche mit den gefundenen Werten ziemlich übereinstimmen.

Setzt man zu diesem Salz wenig Salzsäure, so tritt eine weit leichtere Lösung wie in Wasser ein; vermutlich wird noch Salzsäure in die Verbindung aufgenommen und es entsteht die leichter lösliche Verbindung $\frac{HCO.NH}{Cl} > Hg.3\ HCl$.

Wenn es uns auch nicht gelang, das reine Quecksilberformamid und seine salzsaure Verbindung zu erhalten, so führten doch die angestellten Versuche zu dem bisher noch nicht bekannten basischen Quecksilberformamid und zu zwei sich von ihm ableitenden Verbindungen mit Salzsäure.

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Breslau.
Pharmaceutisches Institut der Universität Breslau.

Ueber neue Derivate des Digitogenins.

Von H. Kiliani und M. Bazlen.

(Eingegangen am 29. VI. 1894.

In der letzten Abhandlung über obigen Gegenstand[1]) wurde die Vermutung ausgesprochen, dafs „die Digitsäure und mit ihr das Digitogenin, sowie dessen sonstige Derivate in naher Beziehung zu den Terpenen stehen.“ Auch die Möglichkeit, hierfür einen einfachen experimentellen Beweis zu erbringen, schien bereits gegeben, insofern es gelungen war, unter den Oxydationsprodukten der Digitsäure-Mutterlaugen eine zweibasische Säure $C_9 H_{14} O_4$ aufzufinden, welche möglicherweise identisch war mit der Isopyrocamphersäure von Marsh und Gardner. Diese Hoffnung wurde leider getäuscht, doch gelang es wenigstens durch anderweitige Versuche im Abbau der Digitsäure, einen wesentlichen Fortschritt zu erzielen. Hierüber, sowie über verschiedene sonstige Erfahrungen, welche inzwischen gesammelt wurden, soll im Folgenden berichtet werden.

Verbesserte Darstellung der Digitogensäure.

Das Ausgangsmaterial für diese Untersuchung, das Digitonin, ist ziemlich kostspielig und kann in gröfserer Menge überhaupt nur schwer beschafft werden; überdies schrumpft dasselbe schon durch die Abspaltung der beiden Zuckermoleküle auf 30 Proz. (theoretisch 36,8 Proz.)[2]) seiner ursprünglichen Gröfse zusammen. Nun erhält man weiter aus dem Digitogenin 60 Proz. Digitogensäure, und aus dieser endlich 30 Proz. Digitsäure, d. h. aus 100 g reinem krystallisiertem Digitonin können auch bei gröfster Sorgfalt, und obwohl die Einzelausbeuten nicht geradezu schlecht sind, nur 100 . 0,3 . 0,6 . 0,3 = 5,4 g Digitsäure gewonnen werden, also eine recht kärgliche Menge. Jede Vermehrung der Ausbeute an Digitogensäure oder Digitsäure wäre also freudigst zu begrüfsen. Wir haben deshalb in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen angestellt, bedauerlicher Weise aber nur negative Resultate erhalten. Lediglich in Bezug auf Einfachheit und Billigkeit vermochten wir die Darstellung der Digitogensäure bedeutend vorteilhafter zu gestalten.

---

[1]) Dieses Archiv 1893. S. 448.
[2]) S. dieses Archiv Bd. 230. S. 261.

Die Gewinnung dieser Säure nach der älteren Vorschrift[3]) bedingt die Anwendung von sehr viel Eisessig und in Folge davon beim Ausschütteln des Rohproduktes durch Aether einen überaus grofsen Verbrauch auch an letzterem, so dafs das ganze Verfahren, wenn es sich um die Darstellung gröfserer Quantitäten handelt, zu einem recht lästigen und auch kostspieligen wird.

Der nächstliegende Gedanke, eine Vereinfachung dadurch eintreten zu lassen, dafs man nach vollendeter Oxydation die Hauptmenge der Essigsäure durch Abdampfen entfernt und dann die Digitogensäure direkt auskrystallisieren läfst, oder eventuell durch Aether ausschüttelt, erwies sich als praktisch undurchführbar, weil beim Eindampfen der weitaus gröfste Teil der Digitogensäure in chromhaltige schmierige Produkte verwandelt wird. Wohl aber kann man die Menge des Eisessigs von vornherein bedeutend reduzieren (bis auf 26 Proz. der l. c. angegebenen Gröfse) und dadurch die ganze Arbeit wesentlich erleichtern. Man benützt zweckmäfsig folgendes Verfahren.

1 T. Digitogenin wird mit 10 T. Eisessig übergossen und im Verlaufe von 3 Stunden allmählich unter fleifsigem Umschwenken mit einer Lösung von 0,7 T. kryst. Chromsäure in 1,4 T. Wasser versetzt, wobei sich das Digitogenin langsam auflöst. Nach weiterem mehrstündigem Stehen fügt man noch 10 T. Wasser hinzu und schüttelt viermal mit Aether. Im Uebrigen verfährt man wie früher angegeben, nur kann zum Umkrystallisieren des Rohproduktes auch 93 proz. Alkohol an Stelle des damals empfohlenen absoluten verwendet werden. Die Ausbeute beträgt ebenso wie sonst ca. 60 Proz.

Oxim der Digitogensäure.

Diese Verbindung, deren Existenz schon in der letzten Publikation angedeutet wurde, erhält man durch Auflösen von 1 Mol. Digitogensäure in 3 Mol. Natronhydrat (30 g in 1 Liter Wasser), Zusatz von etwas mehr als 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin, 12—24 stündiges Stehenlassen der Mischung, Zugabe von 93 prozentigem Alkohol (20 Proz. vom Gewichte der ganzen Lösung) und schliefsliches Ansäuern mittelst Salzsäure. Der flockig-körnige Niederschlag

---

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XXIV. 342.

wird mit Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und in 5 T. 93 prozentigen Alkohols durch schwaches Erwärmen gelöst; nun wird filtriert und zur Lösung das gleiche Gewicht Wasser gegeben, worauf rasch eine starke Krystallisation (derbe Nadeln oder Prismen) entsteht. Man saugt ab, wäscht mit möglichst wenig 50 prozentigem Alkohol und trocknet das Material an der Luft.

Das Produkt ist stickstoffhaltig, leicht löslich in Alkohol und in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, und wenn trocken, von diesem schwer benetzbar. Es reagiert sauer, löst sich in Soda unter Aufbrausen und besitzt im Gegensatze zur Mehrzahl der übrigen Digitogeninderivate einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt, nämlich 175°.

Leider gaben die 10 Elementaranalysen, welche ausgeführt wurden, weder unter sich noch mit der Theorie übereinstimmende Werte, weil die Substanz eine äufserst schwer verbrennliche Kohle hinterläfst, die wahrscheinlich stickstoffhaltig ist. Gefunden wurden nämlich im Mittel 4,2 Proz. Stickstoff (ber. für $C_{14}H_{23}O_4N$ 5,2 Proz.) und der Kohlenstoff fiel um so höher aus, je länger die Substanz vorher auf 110° erhitzt worden war, wobei sie aber sehr schwer konstantes Gewicht annahm und im Mittel einen Gewichtsverlust von 5,5 Proz. erlitt. Irgend eine Zersetzung war beim Erhitzen nicht eingetreten, denn das Oxim blieb rein weifs, behielt den ursprünglichen Schmelzpunkt und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Auch ein Gemenge lag nicht vor, wie uns eine sorgfältig durchgeführte fraktionierte Krystallisation bewies. Erst die Untersuchung der Salze brachte Klarheit über diese Verhältnisse.

M a g n e s i u m s a l z. Löst man das Oxim in der äquivalenten Menge Kalilauge, verdünnt dann bis 1 : 150 und giebt endlich Magnesiumnitrat (1 : 10) hinzu, so scheiden sich erst nach längerem Stehen hübsche lange Nadeln des Magnesiumsalzes aus. In konzentrierterer Lösung (etwa 1 : 50) entsteht sofort ein dicker gallertartiger Niedersclag, der sich innerhalb 2 Tagen in weifse Krystallwärzchen umwandelt.

0,2188 g bei 120° getrocknetes Salz lieferten 0,0172 g MgO.

Ber. für $(C_{14}H_{20}O_3N)_2Mg$		Gefunden
Mg	4,63	4,70

B a r y u m s a l z. Beim Vermischen der neutralen Kalisalzlösung (1 : 350) mit Chlorbaryum (1 : 10) entsteht ein schwacher amorpher

Niederschlag. Man filtriert sofort in einen Kolben, überschichtet die Lösung mit ganz wenig Alkohol und läfst einige Stunden ruhig stehen. Es bilden sich lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche mit möglichst wenig Wasser zu waschen sind.

I. 0,271 g lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,0394 g H_2O.
II. 0,176 g wasserfreies Salz lieferten 0,0544 g $Ba\,CO_3$.
III. 0,2398 g wasserfreies Salz lieferten 0,074 g $Ba\,CO_3$.

	Ber. für $(C_{14}H_{20}O_3N)_2\,Ba + 6\,H_2O$	Gefunden
H_2O	14,49	14,53

	Ber. für $(C_{14}H_{22}O_4N)_2\,Ba$,	für $(C_{14}H_{20}O_3N)_2\,Ba$	Gefunden	
Ba	20,35	21,5	21,49	21,44

Die Zusammensetzung der Salze zeigt also, dafs das Oxim nicht die erwartete Formel $C_{14}H_{23}O_4N$ besitzt; es entsteht vielmehr überraschender Weise nach der Gleichung

$$C_{14}H_{22}O_4 + NH_2OH = C_{14}H_{21}O_3N + 2\,H_2O$$

d. h. unter Abspaltung eines zweiten Moleküls Wasser.

Das lufttrockene Oxim enthält ferner Krystallwasser, welches bei 110° nicht vollständig entweicht, und deshalb, sowie wegen der schweren Verbrennlichkeit der entstehenden Kohle erhält man für Stickstoff und Kohlenstoff so schwer konstante und richtige Zahlen. Nur eine mittelst chromsaurem Blei ausgeführte Analyse des bei 110° getrockneten Oxims ergab einen annähernd brauchbaren Wert, nämlich 66,13 Proz. C statt der für $C_{14}H_{21}O_3N$ berechneten 66,93 Proz.

Eine Diskussion der Frage, in welcher Weise bei der Bildung des Oxims das zweite Mol. Wasser austritt, ist erst nach weiterer Aufklärung der Konstitution möglich.

Esterifizierung der Säuren aus Digitogenin.

Da bisher von keiner der hierher gehörigen Säuren Ester bekannt waren, erschien es von Interesse, deren Darstellung zu versuchen. Wir wählten dazu Digitsäure, Digitosäure und die später zu erwähnende Acetyl-β-Anhydrodigitsäure. Je 1 T. Säure wurde in 5 T. absoluten Alkohols gelöst und trockenes Salzsäuregas unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehreren Stunden wurde in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag gereinigt. Aber nur aus der Digitosäure erhielten wir ein krystallisiertes Produkt.

Der Digitosäureäthylester läfst sich leicht aus kochendem 93 proz. Alkohol umkrystallisieren. Er bildet derbe Nadeln oder Prismen, beginnt schon bei 120° zu sintern, schmilzt aber vollständig erst gegen 160°.

0,1488 g gaben 0,3880 g CO_2 und 0,1264 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_3$		Gefunden
C	71,43 Proz.	71,44 Proz.
H	9,52 „	9,44 „

Oxydation der Nebenprodukte von der Darstellung der Digitsäure.

Die früher durch Oxydation der Digitsäure-Mutterlaugen gewonnene zweibasische Säure $C_9H_{14}O_4$ zeigte nahezu die gleichen Eigenschaften, wie sie die Isopyrocamphensäure nach der Beschreibung von Marsh und Gardner[1]) besitzen sollte. Um nun den direkten Vergleich zu ermöglichen, war beabsichtigt, die zuletzt genannte Säure nach den Angaben der englischen Forscher darzustellen, was jedoch nicht gelang. Herr Dr. Sanda, welcher diesen Versuch ausführte, erhielt vielmehr bei der trockenen Destillation der Camphensäure nur eine Säure, die Pyrocamphensäure. Dieselbe krystallisierte aus kochendem Wasser beim Erkalten sofort in prächtigen, zu Warzen vereinigten Prismen aus und gab kein saures Kalisalz von der Formel $C_9H_{13}O_4K + C_9H_{14}O_4$, war also völlig verschieden von unserer Säure.[2])

Dann sollte letztere Verbindung behufs genauerer Untersuchung in gröfserer Menge gewonnen werden, was ebenfalls mifslang. Dies wurde

---

[1]) Journ. chem. soc. 59, 648.

[2]) Bei der Darstellung der Camphensäure ist es zweckmäfsig, nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure den verbleibenden Sirup mit dem gleichen Volumen Wasser zu vermischen und hierauf einmal mit Chloroform zu schütteln, wodurch harzige Nebenprodukte entfernt werden. Konzentriert man dann die wässerige Lösung wieder zum Sirup, so erhält man weit mehr und bedeutend reinere Krystalle, als wenn man der Vorschrift von Marsh und Gardner folgt.

Charakteristisch für die Pyrocamphensäure ist das von den genannten Autoren nicht erwähnte Zinksalz. Man erhält es durch Stehenlassen oder Erhitzen der Säure mit viel Wasser und kohlensaurem Zink, Filtration und Verdampfen der Lösung in sehr hübschen, glänzenden Nadeln, welche in heifsem Wasser schwerer löslich sind, als in kaltem. Das trockene Salz versprüht leicht beim Erhitzen.

0,22 g lufttrockenes Salz lieferten bei vorsichtigem Glühen 0,0578 g Zn O, entsprechend 26,27 Proz. Zn; berechnet für $C_9H_{12}O_4Zn$ 26,15 Proz.

jedoch leicht verständlich, als ein besonderer Versuch uns lehrte, daſs die Säure $C_9 H_{14} O_4$ durch Permanganat in der Hitze selbst leicht angegriffen wird, also unter den früher eingehaltenen Bedingungen immer nur zufällig in minimaler Menge bestehen bleiben konnte. Deshalb wurde jetzt ein anderes Oxydationsverfahren (Vermeidung höherer Temperatur, aber Anwendung stärkerer Konzentration) benützt, dabei jedoch überraschender Weise wieder eine neue, nur einbasische Säure erhalten.

In den Mutterlaugen, welche sich nach dem Ausfällen und Abfiltrieren der Digitsäure ergaben, neutralisierten wir diesmal nur die überschüssige Salzsäure durch Kalilauge (bis zum Verschwinden der Tropäolinreaktion) und verdampften auf dem Wasserbade, bis die Krystallisation von Chlorkalium begann. Die organischen Säuren schieden sich hierbei gröſstenteils ab und ballten sich zu einem Klumpen zusammen. Dieser wurde nach dem Erkalten fein zerrieben, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Zu einer kalten Lösung von 12 g dieser Masse in 360 g Kalilauge (1 : 10) wurden nun innerhalb 2—3 Tagen 16 g Kaliumpermanganat (in Lösung 1 : 30) allmählich zugegeben; die rote Farbe blieb dann ca. 3 Stunden unverändert. Nach Entfärbung durch wenig Alkohol und Filtration wurde die Lösung mit 20 Proz. ihres Gewichtes an 93proz. Alkohol und überschüssiger Salzsäure versetzt, worauf sich nochmals etwas Digitsäure abschied, dann neuerdings mit Kalilauge vollständig neutralisiert und ziemlich weit eingedampft. Die konzentrierte Flüssigkeit gab jetzt mit Salzsäure einen weiſsen, flockigen Niederschlag, der zum Unterschiede von der Digitsäure auf Zusatz von viel Wasser wieder verschwand und sich durch Aether ausschütteln lieſs.

Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein gelber, nicht krystallisierbarer Syrup. Neutralisiert man diesen mit Kalilauge und giebt zur mäſsig konzentrierten Lösung Chlorcalcium, so entsteht nach kurzer Zeit eine hübsche Krystallisation (derbe Nadeln odor Prismen) des Kalksalzes der neuen Säure, welche wir vorläufig Digsäure nennen wollen. Das Salz ist in heiſsem Wasser schwerer löslich als in kaltem, kann also nicht direkt umkrystallisiert werden. Man zersetzt es deshalb zur weiteren Reinigung durch Salzsäure, zieht

die Säure wieder durch Aether aus, neutralisiert sie und fällt abermals durch Chlorcalcium.

Das reine Salz entspricht der Formel $(C_8 H_{11} O_3)_2 Ca + 6 H_2 O$, die letzten Anteile des Krystallwassers entweichen sehr schwer; die wasserfreie Verbindung ist äufserst hygroskopisch.

0,1995 g lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0,0471 g H_2O.

0,1518 g wasserfreies Salz gaben 0,0234 g CaO.

Ber. für $(C_8 H_{11} O_3)_2 Ca + 6 H_2 O$		Gefunden
H_2O	23,58	23,60
Ber. für $(C_8 H_{11} O_3)_2 Ca$		Gefunden
Ca	11,43	11,00

Auch das Baryumsalz krystallisiert sehr gut, ist aber noch leichter löslich.

Schliefslich wurde aus dem ganz reinen Kalksalze die freie Digsäure durch Zersetzung mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether als amorphes, im Vacuum leicht austrocknendes, sehr elektrisches Pulver gewonnen. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser. Aus der alkoholischen, mit Wasser gesättigten Lösung scheidet sich die Säure sehr langsam in Form von strukturlosen Körnern ab, welche gegen 130° erweichen.

0,2638 g vacuumtrockene Säure lieferten 0,5936 g CO_2 u. 0,1946 g H_2O.

Ber. für $C_8H_{12}O_3$		Gefunden
C	61,54	61,37
H	7,69	8,19

Da eine Säure von dieser Zusammensetzung und den beschriebenen Eigenschaften unseres Wissens bisher nicht bekannt ist, war die Auffindung derselben für unseren Hauptzweck — die Aufklärung der Konstitution des Digitogenins — natürlich belanglos und haben wir daraufhin auch die Versuche, auf dem bisherbeschrittenen Wege das gewünschte Ziel zu erreichen, definitiv abgebrochen.

Einwirkung von Salzsäure auf Digitsäure.

Auf Grund der Annahme, dafs die Digitsäure einen hydrierten Benzolkern enthält, war die Säure früher mit freiem Halogen behandelt worden, um dann durch Abspaltung von Halogenwasserstoff zu einem weniger hydrierten, also vielleicht bekannten Benzolderivat zu gelangen. Allein bei gewöhnlicher Temperatur wirken die Halogene viel zu träge auf die Säure und in der Hitze veranlafst die entstehende Halogenwasserstoffsäure reichliche Verharzung. Aussichts-

voller erschien deshalb der umgekehrte Weg, nämlich zuerst starke Salzsäure bei niedriger Temperatur einwirken zu lassen, um wenn möglich, dadurch Wasser abzuspalten, und dann das Produkt eventuell mit freiem Halogen zu behandeln. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben thatsächlich bemerkenswerte Resultate.

10 Th. Eisessig werden unter Eiskühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, dann fügt man 1 Th. bei 105° getrocknete Digitsäure hinzu und leitet noch einige Zeit Salzsäure ein. Nach kurzer Zeit ist die Digitsäure gelöst unter Gelbfärbung. Man läfst die verschlossene Flasche noch 5 bis 6 Stunden in Eis stehen und giefst alsdann in ca. 300 Th. kaltes Wasser. Der entstehende, schwach gelblich gefärbte, flockige Niederschlag wird nach kurzer Zeit körnig und leicht zerreiblich. Man wäscht ihn mit kaltem Wasser und trocknet auf Thon. Das Filtrat versetzt man mit Kalilauge bis zum Verschwinden der Tropäolinreaktion und verdampft es mittelst Wasserbad bis auf 1/3 seines Volumens. Dabei scheidet sich noch eine ziemliche Quantität von Nadeln ab, welche aus derselben Substanz bestehen, wie das direkt durch Wasser gefällte Material.

Zur Reinigung wird 1 Th. des Rohproduktes in 6—8 Th. Aceton gelöst und die filtrierte Flüssigkeit mit dem gleichen Gewichte Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit entsteht ein dicker Brei von feinen Nadeln. Diese bilden nach dem Waschen mit 50 prozentigem Alkohol und Trocknen im Vakuum eine äufserst voluminöse, filzige Masse. Sie sind chlorfrei, besitzen den Charakter einer Säure und schmelzen unter Zersetzung gegen 245°. Die Ausbeute beträgt 60 Proz.

Uebergiefst man die neue Säure mit wenig englischer Schwefelsäure, so löst sie sich mit prachtvoll roter Farbe, die aber rasch in schmutziggrün bezw. grüngelb umschlägt. Die schöne Farbenreaktion, welche die Digitsäure beim Stehenlassen mit konz. Salpetersäure zeigt, giebt die neue Säure nicht mehr.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1586 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0,384 g CO_2 und 0,1138 g H_2O.

II. 0,1388 g gaben 0,3366 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_{14}O_3$		Gefunden:	
		I.	II.
C	65,93	66,03	66,14
H	7,69	7,97	7,70

Demnach ist aus der Digitsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, ein Mol. Wasser abgespalten worden; wir bezeichnen das Produkt zum Unterschiede von einer später noch zu beschreibenden isomeren Verbindung als α-Anhydrodigitsäure. Offenbar enthält die Digitsäure ein Hydroxyl, welches unter dem Einflusse der Eisessigchlorwasserstoffsäure entweder direkt mit einem Wasserstoffatom sich zu Wasser vereinigt oder vielleicht auch zuerst durch Chlor ersetzt wird, worauf natürlich Chlorwasserstoff sich abspalten würde. In beiden Fällen mufs eine doppelte Bindung entstehen, welche sich in der Digitsäure nicht vorfindet, und dies wird bestätigt durch die Beobachtung, dafs die α-Anhydrodigitsäure im Gegensatze zur Digitsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht von Kaliumpermanganat angegriffen wird. Merkwürdigerweise findet sich dann unter den Oxydationsprodukten eine ziemlich grofse Menge von Digitsäure, die also auf diese Weise aus der Anhydrosäure regeneriert wird.

Die Alkalisalzlösungen der α-Anhydrodigitsäure geben mit Chlorcalcium einen amorphen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Vermischt man die Kalisalzlösung zuerst mit Alkohol oder Aceton und dann mit Chlorcalcium, so bilden sich langsam schöne Krystalle, die aber schon beim Versuche, sie im Vakuum zu trocknen, unter schwacher Gelbfärbung eine Zersetzung erleiden. Diese Beobachtung wurde nicht weiter verfolgt.

Die α-Anhydrodigitsäure addiert Brom und giebt bei der Behandlung mit Jodwasserstoffgas in Eisessiglösung ein krystallisierbares, jodhaltiges Derivat. Dieses liefert beim Erhitzen mit Anilin eine stickstoffhaltige Verbindung, deren Lösung in Essigsäure beim Stehen an der Luft einen schönen violettroten Farbstoff absetzt. Auch diese Vorgänge bedürfen noch der weiteren Aufklärung.

Wir trachteten zunächst, aus der α-Anhydrodigitsäure noch ein weiteres Sauerstoffatom in Form von Wasser abzutrennen und studierten deshalb die

Einwirkung von Salzsäure und Essigsäureanhydrid auf α-Anhydrodigitsäure.

Je 1 g Säure wird mit 4 g Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid übergossen und trockenes Salzsäuregas unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Allmählich tritt Lösung ein unter Rotbraunfärbung. Nach 6stündigem Stehen der Mischung in verschlossener

Flasche giefst man sie in Wasser, filtrirt den gelblichen Niederschlag und trocknet ihn auf Thon. Auch dieses Produkt ist eine Säure und äufserst leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Wasser und in Aether. Löst man die Säure in heifsem verdünntem Alkohol, so fällt sie beim Erkalten ölig aus.

Die Reinigung des Rohproduktes wird am besten in folgender Weise bewerkstelligt:

Mit einer ganz kleinen Probe der Substanz bereitet man sich eine völlig gesättigte Lösung derselben in Eisessig; diese erstarrt in 1—2 Tagen zu einem schwach violettrot gefärbten Krystallbrei. Die Hauptportion löst man dagegen in möglichst wenig kaltem 50prozentigem Alkohol, woraus sich dann ohne äufsere Anregung auch bei sehr langem Stehen keine Krystalle absetzen. Sobald aber die aus Eisessig erzielten Kryställchen zugegeben werden, beginnt auch im verdünnten Alkohol die Ausscheidung und nach ca. 23 Stunden ist ein so dicker Brei entstanden, dafs man erst nach Verdünnung mit dem halben Volumen 40prozentigen Alkohols, weiterem eintägigem Stehenlassen und schliefslichem Zusatze des gleichen Volumens 30prozentigen Alkohols filtrieren kann. Die so gewonnene Säure wird nochmals aus 50prozentigem Alkohol, den man eventuell langsam verdunsten läfst, umkrystallisiert. Sie scheidet sich in krystallwasserhaltigen Nadeln oder Prismen ab, welche bei 140° zu erweichen beginnen, aber erst bei 170° wirklich schmelzen unter Gelbfärbung. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sie sich wie α-Anhydrodigitsäure.

Die weitere Untersuchung zeigte, dafs unsere Hoffnung, zu einer Verbindung von der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ zu gelangen, sich nicht erfüllt hatte. Das neue Produkt mufs vielmehr auf Grund der Analyse, sowie wegen seines Verhaltens zu Alkalien als das Acetylderivat einer mit der Muttersubstanz isomeren Säure, der β-Anhydrodigitsäure betrachtet werden.

0,1816 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0,135 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3$ (C_2H_3O) + H_2O		Gefunden:
H_2O	7,43	7,43

0,1478 g wasserfreie Substanz gaben[1]) 0,3480 g CO_2 und 0,0988 g H_2O

---

[1]) Die Verbrennung mufs sehr langsam und vorsichtig ausgeführt werden.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3$ (C_2H_3O)		Gefunden:
C	64,28	64,21
H	7,14	7,42

Durch $^1/_2$stündiges Kochen mit überschüssiger $^1/_{10}$ Normalkalilauge (unter Zusatz von etwas Alkohol, um das Schäumen zu verhindern) wird die Substanz zerlegt in Essigsäure und eine neue, mit der α-Säure isomere Verbindung, die β-Anhydrodigitsäure. Die Essigsäure wurde durch Destillation und Ueberführung in das Silbersalz (gef. 64,45 Proz. Ag ber. 64,66 Proz.) charakterisiert, das andere Spaltungsprodukt scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung als amorpher Niederschlag aus. Dieser wird gewaschen, getrocknet und mit möglichst wenig Eisessig aufgelöst, aus dem sich bald eine körnige Krystallmasse absetzt, während harzige Nebenprodukte gelöst bleiben. Um filtrieren zu können, verdünnt man mit wenig 50prozentiger Essigsäure; das so gereinigte und wieder getrocknete Material wird in Aceton gelöst, die Lösung in einen Kolben filtriert und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei die Säure in langen, strahlenförmig anschiefsenden, seidenglänzenden Nadeln effloresciert. Die Säure wird durch Einwirkung von Licht und Luft leicht gelb; sie schmilzt unter Zersetzung bei 262—263°. Zur weiteren Untersuchung derselben fehlte uns bisher leider das nötige Material.

Wie entsteht nun aber die Acetyl-β-Anhydrodigitsäure aus der α-Säure?

Die Digitsäure enthält nach den früher mitgeteilten Beobachtungen kein Aldehyd- oder Keton-Radikal; die zwei Sauerstoffatome, welche sich in ihr aufserhalb des Carboxyls noch vorfinden, können also nur entweder Hydroxylgruppen angehören oder zur Verkettung von je 2 Kohlenstoffatomen dienen, d. h. als sog. „Brückensauerstoff" vorliegen, wie dies z. B. beim Cineol angenommen wird. Die erstere Art der Bindung (Hydroxylform) gilt nun höchst wahrscheinlich für den Sauerstoff, welcher bei der Bildung der α-Anhydrodigitsäure eliminiert wird; die zweite dagegen dürfte nach allen vorliegenden Beobachtungen zutreffen für das zweite Sauerstoffatom und sie veranlafst vermutlich die Entstehung der Acetyl-β-Anhydrodigitsäure. Nimmt man nämlich an, dafs ein solcher „Brückensauerstoff" vorhanden ist, sowie dafs die α-Anhydrodigitsäure einen teilweise hydrirten

Benzolkern enthält, und bedenkt man endlich, dafs Essigsäureanhydrid und trockene Chlorwasserstoffsäure leicht Acetylchlorid liefern können, so läfst sich die Bildung der Acetyl-β-Anhydrodigitsäure in folgender Weise erklären:

```
I.            |                                          |
              C                                          C — O — C2H3O
            /   \                                      /   \
         HC   \   CH2                               HC       CH2
         ||   O    |      + C2H3OCl =               ||        |
         HC   :   CH2                               HC       CH2
            \   /                                      \   /
              C                                          C Cl
              |                                          |

II.           |                                          |
              C — O C2H3O                                C — OC2H3O
            /   \                                      /   \
         HC       CH2                               HC       CH2
         ||        |                                ||        |          + Cl H
         HC       CH2                           = HC         CH
            \   /                                      \   //
              C Cl                                       C
              |                                          |
```

Natürlich sollte dann die Säure auch einfach mittelst Acetylchlorid erhältlich sein, was noch zu probieren ist. Erweist sich nun diese Auffassung bei weiteren Versuchen als richtig, so würde die Auffindung obiger Reaktion einen ganz wesentlichen Fortschritt in der Aufklärung der Konstitution des Digitogenins und seiner Derivate bedeuten. Denn gerade durch die Beseitigung der eigenartigen Bindung des einen Sauerstoffatoms wäre jedenfalls die Wahrscheinlichkeit, dafs man jetzt zu relativ einfachen Verbindungen von bekannter Konstitution gelangen kann, bedeutend näher gerückt, und die β-Anhydrodigitsäure müfste ja nach obigen Erörterungen einfach eine hydroxylierte Dihydrocuminsäure sein.

Leider ist im Augenblicke unser Material völlig verbraucht und neues in der nötigen Menge zur Zeit überhaupt nicht zu erhalten. Sobald wir aber wieder Digitonin besitzen, soll die Untersuchung fortgesetzt werden.

München, im Juni 1894.

Ueber Harnstoffabkömmlinge der Tribrombrenztraubensäure.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 6. VII 1894)

Die Tribrombrenztraubensäure oder Isotribromglycerinsäure zersetzt sich schon beim Kochen der wässrigen Lösung und spaltet bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz von Ammoniak, Bromoform und Oxalsäure ab. Die Reaktion verläuft aber nicht durchaus gemäfs der Gleichung:

$$C\,Br_3 - C\,(OH)\,2 - COOH = CH\,Br_3 + C_2\,H_2\,O_4.$$

Es entsteht vielmehr nur etwa zwei Drittel dieser Menge an Oxalsäure, sowie sehr wenig Kohlensäure. So wurden beispielsweise folgende Resultate gewonnen:

0,4035 g Säure lieferten nach Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium, Erhitzen bis zum Vertreiben des Bromoforms 0,1265 g unlösliches, bei 110^0 getrocknetes Kalksalz mit 37,15 Kalkgehalt, während Calciumoxalat 34,14 Proz. Kalk fordert. Der Theorie nach hätten 0,1929 g Calciumoxalat entstehen müssen.

Grimaux hat durch mehrstündiges Erhitzen von gleichen Teilen Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff auf 100^0 einen Körper von der Zusammensetzung $C_5\,H_4\,Br_3\,N_4\,O_2$, gemäfs der Gleichung:

$$C_3\,H\,Br_3\,O_3 + 2\,.\,CO\,N_2\,H_4 = C_5\,H_3\,Br_3\,N_4\,O_2 + 2\,H_2\,O$$

erhalten, welchen er Tribromanhydropyvuril nannte. Seine Angabe ist mir erst beim Niederschreiben dieser Zeilen zu Gesicht gekommen; ich habe anders operiert und andere Resultate erhalten.

Verreibt man in einem Mörser Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff oder Sulfoharnstoff im Molekulargewichtsverhältnis 1 : 2 energisch mit einander, so erfolgt Verflüssigung der Mischungen und in letzterem Falle tritt aufserdem eine mit beträchtlicher Temperaturerhöhung verbundene, durch Alkoholzusatz zu mäfsigende Reaktion ein, deren Hauptprodukt mit Eisensalzen, insbesondere auch Ferrosulfat eine violette Färbung giebt. Ueber diesen Gegenstand soll später berichtet werden.

Die aus der Tribromsäure und Harnstoff bereitete teigigflüssige Masse wurde mit absolutem Alkohol angerührt und in Lösung ge-

bracht, welche hierauf bei mäfsiger Wärme konzentriert wurde, da sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade der Geruch nach Bromoform deutlich bemerklich machte. Die hierbei entweichenden Dämpfe röteten zudem blaues Lakmuspapier, enthielten also Bromwasserstoffsäure. Die dicklich gewordene Flüssigkeit schied eine weifse Krystallmasse aus, welche auf porösen Thontellern abgeprefst, dann mit Aether extrahiert wurde. Gleichfalls wurde der davon getrennte dicke Sirup mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt und verdunstet.

Tribrombrenztraubensaurer Harnstoff. Die in Aether nicht lösliche Krystallmasse wurde rasch in warmem Wasser gelöst und die schwach nach Bromoform riechende Flüssigkeit sofort durch ein Filter gegossen. Aus dem Filtrat fielen alsbald grofse, farblose, derbe prismatische, salpeterähnliche, im trockenen Zustande glasglänzende Krystalle aus. Dieselben lösen sich schwer in kaltem Wasser. Der Körper schmilzt bei 125^0 unter stürmischem Aufschäumen. Beim Kochen der wässrigen Lösung desselben entweicht Bromoform. In der kalten wässrigen Lösung erzeugt Silbernitrat einen weifsen Niederschlag, der sich teilweise in Salpetersäure löst. Der Rückstand ist Bromsilber. Die Krystalle werden beim Uebergiefsen mit Ammoniak zunächst opak, dann fliefst von denselben Bromoform ab. In der Lösung ist mit Silbersalpeter und Salpetersäure keine Bromwasserstoffsäure nachweisbar. Die Lösung enthält Oxalsäure und Kohlensäure. Die Salze dieser Säuren wurden durch Zusatz von Chlorcalcium abgeschieden.

0,4232 g Substanz lieferten 0,1884 g bei 110^0 getrocknete Kalksalze, welche 44,32 Proz. Kalk enthielten.

Die Salze bestehen demnach aus einem Gemenge nahezu gleicher Moleküle Oxalat und Carbonat. Die neue Substanz spaltet sich also anders wie die Tribrombrenztraubensäure. Ihre wässrige Lösung läfst auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd einen dichten weifsen Niederschlag fallen, der auf Zugabe von verdünnter Sodalösung nicht gelb wird. Die Krystalle werden beim Uebergiefsen mit kalter konzentrierter Schwefelsäure undurchsichtig. Beim Erhitzen lösen sie sich unter Abgabe von Bromwasserstoff und Brom, verhalten sich also diesbezüglich wie die Tribrombrenztraubensäure.

Die angeführten Eigenschaften deuten an, dafs der neue Körper das Harnstoffsalz der Tribrombrenztraubensäure ist und mit dieser Auffassung harmonieren auch die analytischen Bestimmungen, denn es lieferten:

0,0999 g Substanz 0,1411 g Bromsilber oder 60,06 Proz. Brom.

0,2397 g Substanz 0,01955 g Ammoniak oder 6,72 Proz. Stickstoff.
Die Formel $C_4 H_7 Br_3 N_2 O_5$ verlangt 59,55 Proz. Brom und 6,94 Proz. Stickstoff.

Tribrombrenztraubensäurediureïd. Aus der oben erwähnten ätherischen Lösung scheiden sich beim langsamen Verdunsten durchsichtige, unregelmäfsig sechsseitige Täfelchen aus, welchen sich später eine weifsliche Masse*) beimischt. Der Körper wurde darum durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser weiter gereinigt. Er bildet farblose, kleine Krystalle, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem Wasser leicht löslich sind. Die Lösung rötet blaues Lackmuspapier. Der Körper fängt bei 182° an sich zu bräunen und schmilzt bei 198—199°, also höher wie das Tribromanhydropyvuril, welches bei 180° schmelzen soll. Die kochende wässrige Lösung meines Ureïds riecht nicht nach Bromoform. Seine kalte Lösung giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weifsen, pulvrigen Niederschlag, welcher in verdünnter Soda unlöslich ist und davon nicht gefärbt wird. Bleiacetat erzeugt weder in der kalten, noch in der heifsen Lösung der Substanz Fällung; die Tribromsäure und deren Harnstoffsalz liefern mit dem Reagens Bromoform und einen vorwiegend aus Oxalat bestehenden Niederschlag. Kupfersulfat fällt bei folgendem vorsichtigen Ammoniakzusatz einen grünweifsen Niederschlag aus der wässrigen Lösung, der im Ueberschufs der Base löslich ist. Wird die Lösung des Körpers mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt, so bleibt sie klar. Beim Aufkochen wird sie gelb und nur ganz wenig getrübt. Aus dem Filtrat schlägt Ammonoxalat den Kalk rosafarben nieder. Wenn die kalte Lösung des Körpers mit Silbersalpeter versetzt wird, so bleibt sie klar, auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak entsteht ein im Ueberschufs der Base löslicher weifser Niederschlag, der bei unmittelbarem Zusatz von verdünnter Salpetersäure völlig verschwindet, während bei verspätetem Zusatz dieser Säure Bromsilber ungelöst

---

*) Aus Tribrombrenztraubensäure bestehend.

bleibt. Reduktion und Bromsilberbildung erfolgt, wenn die mit ammoniakalischer Silberlösung versetzte Lösung des Körpers erwärmt wird. Letzeres Verhalten ist auch dem Tribromanhydropyvuril eigentümlich. Das Ureïd löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure. Beim Erhitzen dieser Lösung entweichen Bromwasserstoff und Brom.

Die bei der Analyse des Körpers gefundenen Zahlen passen für das Diureïd der Tribrombrenztraubensäure aber nicht für Tribromanhydropyvuril.

0,0981 g Substanz lieferten 0,1305 g Bromsilber oder 56,61 Proz. Brom.

0,139 g Substanz lieferten 0,0221 g Ammoniak oder 13,1 Proz. Stickstoff.

Die sich vom Tribromanhydropyvuril durch den Mehrgehalt von zwei Molekülen Wasser unterscheidende Formel $C_5 H_7 Br_3 N_4 O_4$ verlangt 56,2 Proz. Brom und 13,11 Proz. Stickstoff.

Darmstadt, den 5. Juli 1894.

Chem.-Techn. Laboratorium (Privat.)

Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfuvinursäure.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 12. VII. 1894.)

Nencki und Sieber[1]) haben im Jahre 1882 durch Umsetzung der Bibrombrenztraubensäure mit Sulfoharnstoff eine mit basischen und sauren Eigenschaften ausgestattete Substanz erhalten, welche sie Sulfuvinursäure nannten, deren Bildungsweise und Konstitution sie jedoch nicht richtig deuteten. Letzteres geschah durch Hantzsch, welcher die fragliche Substanz als ein Thiazolderivat erkannte und dieselbe insbesondere mit Steude[2]) sowohl aus den Bibrom- als auch aus der unreinen Monobrombrenztraubensäure darstellte. Steude bereitete auch den Aether der Sulfuvinursäure oder Amidothiazolcarbonsäure durch Digestion des bromierten Brenztraubensäureäthers mit Sulfoharnstoff.

---

[1]) Journ. für prakt, Chemie n. F. 25, 72.
[2]) Liebig's Annalen der Chemie 261.

Die Sulfuvinursäure entsteht aber auch, d. h. ihr bromwasserstoffsaures Salz und Schwefel, wenn drei Gewichtsteile Tribrombrenztraubensäure mit 1,5 besser zwei Gew. Sulfoharnstoff in einem Mörser energisch zusammengerieben werden. Es bildet sich zunächst ein gelblicher halbflüssiger Teig, dann erfolgt eine überaus energische Reaktion, bei welcher sich Rauch bildet, die man daher zweckmäfsig durch rechtzeitigen Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols mäfsigt. Die Masse wird hernach mit Alkohol aufgenommen, wobei im wesentlichen nur Schwefel zurückbleibt, von welchem sich übrigens beim folgenden Einengen der stark sauren, Bromwasserstoff entwickelnden Lösung auf dem Wasserbade noch mehr abscheidet, welcher der zuletzt sich abscheidenden krystallinischen Masse durch Digestion mit reinem Schwefelkohlenstoff entzogen werden mufs. Durch Behandeln der Krystallmasse mit wenig kaltem Wasser erfolgt teilweise Dissociation des Bromhydrats, so dafs eine nur noch etwa 9 Proz. Brom enthaltende Substanz zurückbleibt, welche dann aus kochendem Wasser umkrystallisiert wird.

Die in zu Rosetten gruppierten Nädelchen krystallisierende Säure bräunt sich von 234° ab, schmilzt bei 244—245° zu einer braunen Flüssigkeit, welche sich bei 247° unter Aufschäumen stark zersetzt. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer und auch in heifsem Wasser schwer löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid und auch mit Eisenvitriol eine intensiv violette Färbung und scheidet auf Zusatz von alkalischer Kupferlösung Kupferoxydul ab. Sie giebt auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weifsen in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag und beim Versetzen mit Quecksilbernitrat einen weifsen Niederschlag, der beim Aufkochen einen schwach gelblichen Ton annimmt.

Meine Substanz besitzt demnach alle Eigenschaften der Sulfuvinursäure oder Amidothiazolcarbonsäure. Sie entsteht aus der Tribrombrenztraubensäure nach Reduktion derselben vermittelst des aus dem Sulfoharnstoff abgespaltenen Schwefelwasserstoffs.

Während aber nach den Angaben von Nencki und Sieber die Sulfurinursäure zwei Moleküle Wasser binden soll, welche erst bei 110° entweichen, ergab die Analyse meiner im Exsikkator getrockneten Substanz Zahlen, welche der wasserfreien Substanz entsprechen.

0,1361 g Substanz lieferten 0,2224 g schwefelsauren Baryt oder 22,4 Proz. Schwefel.

0,103 g Substanz lieferten nach Kjeldahl 19,02 Proz. Stickstoff.

Berechnet für $C_4H_4N_2SO_2$:

$S = 22,22$ Proz. und $N = 19,44$ Proz.

Darmstadt, 11. Juli 1894.

Chem. Techn. Laboratorium (Privat).

Mitteilungen aus dem Chem. Laboratorium der Grossh. Techn. Hochschule Karlsruhe.

Ueber wasserlösliche Kresolpräparate.

Von C. Engler und E. Dieckhoff.

(Eingegangen den 8. VII. 1894.

Die zur Zeit in Anwendung befindlichen Kresolpräparate zerfallen in solche, die mit Wasser Emulsionen bilden und in wasserlösliche. Standen früher die ersteren, deren Repräsentant das Kreolin ist, im Vordergrunde, so hat sich in den letzten Jahren das Interesse der beteiligten Kreise mehr den wasserlöslichen Präparaten zugewendet. Die wichtigsten der letzteren sind die folgenden:

Sapocarbol. Das Präparat stellt nach früheren Veröffentlichungen eine Lösung von reiner oder roher Karbolsäure in Seife dar und kommt in Marken von verschiedenem Grade der Reinheit, als Sapocarbol 00, 0, 1, 2, in den Handel. Die drei ersten Sorten sind in Wasser klar löslich, Sapocarbol 2 bildet dagegen eine Emulsion. Je nach ihrer Reinheit dienen sie für feinere oder gröbere Desinfektionszwecke und als Antiparasiticum.

Lysol, nach dem Dammann'schen Patent No. 52 129 von der Firma Schülke & Mayr in Hamburg hergestellt, bildet eine neutrale Lösung von 50 Proz. freiem Kresol in Seife, welche in reinem Wasser klar löslich ist und beliebig damit verdünnt werden kann, ohne eine Trübung zu zeigen. Es kommt in den Handel als Lysolum purum und Lysolum crudum, von denen das erstere hauptsächlich für chirurgische Zwecke und für feinere Desinfektion, das letztere mehr für gröbere Desinfektion und als Antiparasiticum dient.

Solveol. Dasselbe wird nach Patent 57 842 von F. von Heyden's Nachfolger in Radebeul bei Dresden fabriziert und ist eine neutrale Lösung von Kresol in wässerigem kresotinsaurem Natrium. Es ist für chirurgische Zwecke und zur feineren Desinfektion bestimmt, enthält 23,6 Proz. freies Kresol und ist in Wasser, auch in kalkhaltigem, klar löslich. Verdünnt man es nach und nach mit Wasser, so tritt bald starke Trübung ein, die beim Verdünnen bis zu 1 Proz. Solveolgehalt nicht ganz verschwindet. Fast vollständig verschwindet die Trübung, wenn man das Solveol in einen grofsen Ueberschufs von Wasser giefst.

Solutol wird nach dem gleichen Patentverfahren und von derselben Firma fabriziert wie das Solveol; es ist eine alkalische Lösung von Kresol in Kresolnatrium und soll in 100 cc 15,1 g = 13,1 Proz. freies Kresol und 45,3 g als Kresolnatrium enthalten. Mit Wasser vermischt, trübt es sich zuerst, wird dann wieder klarer, doch ist auch eine 1 proz. Lösung noch schwach trübe. Das rohe Solutol, welches für gröbere Desinfektionszwecke bestimmt ist, giebt stärkere Trübung als das für feinere Zwecke bestimmte reine Präparat.

Imitationen des Lysols wurden nach Bekanntwerden dessen Herstellungsweise in dem wasserlöslichen Phenolin (Artmann), in dem Kresol (Raschig)[1]), welches letztere ebenfalls eine Lösung von 50 Proz. freiem Kresol in wässeriger Seife ist und freie Fettsäure enthält, und dem Sapokresol (Schweissinger) eingeführt.

Trikresol. Bald nachdem man gefunden hatte, dafs es gelinge, die Kresole durch Vermischen mit gewissen organischsauren Alkalisalzen (Seife, kresotinsaures Natrium etc.) wasserlöslich zu machen, fand Gruber,[2]) dafs die bisher für unlöslich oder doch sehr schwer löslich gehaltenen freien und reinen Kresole in Wasser so leicht löslich sind, dafs eine solche Lösung ohne weiteres für chirurgische und operative Zwecke verwendet werden könne, wobei sowohl die aus Steinkohlentheer, als auch auf synthetischem Wege hergestellten Kresolgemische anwendbar sind, von welchen man wässerige Lösungen von bis zu 2,5 Proz. Kresolgehalt durch blofses Schütteln mit Wasser herstellen kann. Die Chemische Fabrik auf

[1]) Reichs-Mediz.-Anzeiger 1893, No. 24.
[2]) Arch. f. Hyg. Bd. 17, S. 618.

Aktien (vorm. Schering) in Berlin bringt ein solches Kresolgemisch unter der Bezeichnung „Trikresol" in den Handel, welches eine fast farblose, klare Flüssigkeit darstellt und zwischen 183 und 202° fast vollständig überdestillieren soll.[3])

Wir haben eine Anzahl der vorbezeichneten Präparate, so wie sie in den Handel kommen, einer Prüfung unterzogen, deren Resultate in folgendem zur Mitteilung gelangen mögen.

Hinsichtlich des Sapocarbols verweisen wir auf frühere Untersuchungen[4]) des einen von uns, die wir hier jedoch des Vergleiches halber in der Kürze nochmals mitteilen:

	Aschenmenge (K_2CO_3)	Oeliges Rohdestillat (bis 225°)	Phenole (Kresole etc.)
Sapokarbol 00 (wasserlöslich)	2,6	46,8	37,3
Sapokarbol 0 (desgl.)	7,7	43,5	37,6
Sapokarbol 1 (desgl.)	7,6	46,8	44,2
	Na_2CO_3		
Sapokarbol 2 (mit Wasser milchig)	3,9	14,6	2,3

Ueber das Lysol liegen aus hiesigem Laboratorium[1]) schon frühere Versuche vor. Der Aschengehalt (K_2CO_3) des Lysols, welcher nach jenen Versuchen 6,52 Proz. betrug, wurde bei einem neuerdings geprüften Präparate des Handels zu 6,8 Proz. gefunden. Die Prüfung auf den Kresolgehalt, dessen Kontrolle in hiesigem Laboratorium gehandhabt wird, ergab bisher stets den auf den Flaschen verzeichneten Gehalt von 50 Proz. Die Prüfung erfolgt nach der von Raupenstrauch[2]) veröffentlichten Methode. Da in neuerer Zeit die Richtigkeit der gemachten Angaben in einer Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Chem. Fabrik auf Akt. (vorm. Schering) in Berlin über Trikresol[3]) bestritten worden ist, haben wir eine erneute genaue Prüfung zweier Lysolproben auf ihren Gehalt an Kresol vorgenommen.

Die Bestimmung der Bestandteile des Lysols wurde in dem Schering'schen Laboratorium in folgender Weise ausgeführt: 500 g Lysol wurden, unter Zusatz von Kochsalz, um das Schäumen zu

[3]) Pharm. Zeitung 1893, S. 751.
[4]) Pharm. Centralh. Bd. 31, S. 649.
[1]) Pharm. Centralhalle 1890, No. 31. Arch. d. Pharm. 1892, Heft 8.
[2]) ibid. 1891, Heft 3.
[3]) Pharm. Ztg. 1893, pag. 751.

verhindern, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so lange noch Oel überging und das Destillat den brennenden Phenolgeschmack zeigte. Das Destillat wurde mit Natronlauge stark übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Neutralöle, Pyridinbasen und etwas Seife in den Aether übergingen. Durch nochmalige Destillation des stark mit Natronlauge übersättigten Verdampfungsrückstandes der ätherischen Auszüge mit Wasserdampf wurden die Neutralöle und Pyridinbasen von den kleinen Mengen Fett getrennt. Die ätherische Ausschüttelung des Destillats wurde zur Trennung der Pyridinbasen von den Neutralölen mit Schwefelsäure geschüttelt. Aus letzterer wurde durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf eine geringe Menge Pyridinbasen erhalten. Die mit Schwefelsäure ausgeschüttelte ätherische Flüssigkeit soll dann, nach dem Verdampfen des Aethers ca. 10 g der angewandten 500 g Lysol, entsprechend 2 Proz. an Neutralölen ergeben haben, aus denen sich beim Stehen in der Kälte reichliche Mengen blätteriger Krystalle, die sich durch Geruch und Schmelzpunkt (80—80,5°) als Naphtalin zu erkennen gaben, ausschieden. Die Kresole des Lysols sind dann aus der alkalischen Flüssigkeit durch Kohlensäureanhydrid gefällt, durch Aether isoliert und sodann destilliert.

Das Gewicht der getrockneten Kresole soll aus 500 g Lysol nur ca. 200 g = 40 Proz. des Lysols betragen haben. Das spez. Gewicht des isolierten Kresolgemisches wurde bei 20° zu 1,044, die Löslichkeit in Wasser im Verhältnis 2,33 : 100 gefunden. Bei der fraktionierten Destillation der Kresole sind übergegangen:

bis 185°	=	4	Proz. derselben,
von 185—190°	=	90	„
„ 190—200°	=	6	„

Ein von uns direkt dem Handel entnommenes Lysol wurde nun nach der oben beschriebenen, von uns jedoch etwas modifizierten Methode der Untersuchung unterzogen: 500 g Lysolum purum wurden zu dem Zwecke unter Zusatz von Chlornatrium mit Wasserdampf destilliert. Noch nach sehr lange fortgesetzter Destillation und nachdem das Destillat längst weder Trübung noch brennenden Phenolgeschmack mehr erkennen liefs, zeigte der Destillationsrückstand deutliche Kresolreaktion, indem eine Probe desselben,

nach dem Eindampfen mit Kalilauge, beim Erwärmen mit Chloroform und einem Stückchen Aetzkali intensive Rotfärbung erzeugte. Das Destillat wurde mit Natronlauge stark übersättigt und dreimal mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Ausschüttelungen wurden einige Male mit wenig verdünnter Natronlauge, dann mit etwas Wasser gewaschen, darauf, nachdem der gröfste Teil des Aethers bei niederer Temperatur abdestilliert war, mit Chlorcalcium entwässert und sodann durch Verdunstung bei sehr mäfsiger Temperatur vollständig vom Aether und durch nicht zu langes Stehenlassen im Chlorcalcium - Exsikkator von der letzten Feuchtigkeit befreit. Der Rückstand betrug 4.714 g, entsprechend 0,94 Prozent des angewandten Lysols; er bildete eine braune, dicke Flüssigkeit, aus der sich allmählich ziemlich reichliche Mengen von Naphtalinblättchen ausschieden und bestand also aus den in 500 g Lysol enthaltenen Neutralölen (Kohlenwasserstoffen) und Pyridinbasen. Eine Kontrolprüfung ergab 4,978 g aus 500 g Lysol, entsprechend 0,995 Proz. Kohlenwasserstoffe und Pyridinbasen, woraus sich ein mittelerer Gehalt von 0,97 Proz. sogenannter Neutralöle (+ Pyridinbasen) ergiebt, sonach erheblich weniger, als in dem chem. Laboratorium der Chem. Fabrik auf Aktien zu Berlin gefunden worden ist.

Aus der alkalischen Lösung wurden die Kresole durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäureanhydrid, ein zweites Mal durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt und durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether extrahiert. Die ätherischen Auszüge wurden einigemale mit wenig Wasser gewaschen, nach dem teilweisen Abdestillieren des Aethers, mit in trocknem Chlorwasserstoffstrom geglühtem Chlorcalcium entwässert, filtriert und darauf durch Erhitzen im Wasserbad so viel wie möglich vom Aether befreit. Selbst bei stundenlangem Erwärmen schliefslich in siedendem Wasserbade enthält das Kresol noch erhebliche Mengen Aether, die es bei dieser Temperatur nicht abgiebt und ist dadurch noch sehr dünnflüssig. Es wurde nochmals mittelst Chlorcalcium getrocknet und sodann destilliert. Das zum Trocknen verwandte Chlorcalcium wurde zur Entziehung ziemlich erheblicher, nicht zu vernachlässigender Mengen Kresol verschiedentlich mit über Natrium destilliertem Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und der Rückstand mit der Haupt-

menge vereinigt. Beim Destillieren gingen nun zunächst nicht unbedeutende Mengen von Aether über, dann stieg das Thermometer sehr rapid. Bis 185° waren 63 g übergegangen, aus denen 9,3 g Kresol erhalten wurden. In 500 g Lysolum purum wurde in dieser Weise in Summa gefunden;

	I	II
Kresol	246 g	248,8 g
oder „	49,2 Proz.	49,7 Proz.

100 Gew.-Teile dieses Kresol ergaben bei der Destillation:

bis 185°	= 3	Proz.
von 185—190°	= 20,0	„
„ 190—195°	= 57,0	„
„ 195—202°	= 20,0	„

Das spec. Gew. des Kresolgemisches betrug bei 20°: 1,0475.

Den seitens der Chem. Fabrik auf Aktien gefundenen circa 200 g, entsprechend 40 Proz. Kresolen, stehen also bei unsern Versuchen aus der gleichen Menge Lysol im Mittel 247,4 g, entsprechend 49,45 Proz. Kresole gegenüber. Die Resultate aus dem Chem. Laboratorium der Schering'schen Fabrik können deshalb nur auf Grund einer ungenügenden Untersuchungsmethode erhalten worden sein und soweit wir diese letztere an der Hand der gegebenen Beschreibung zu beurteilen im Stande sind, müssen sie wohl wenigstens teilweise darauf zurückgeführt werden, dafs nicht lange genug mit Wasserdämpfen überdestilliert worden ist oder dafs auch bei dem Trocknen mit Chlorcalcium Verluste entstanden sind. Nach unsern Versuchen gehen noch lange, nachdem die Destillate nicht mehr trübe sind und starker Geschmack nach Kresol nicht mehr vorhanden ist, kleine Mengen von Kresol über, sodafs auch nach Abtreiben von circa 10 Litern wässrigen Dampfdestillats immer noch kleine Reste von Kresol vorhanden sind. Bei der Bestimmung der Neutralöle und Pyridinbasen wurde vielleicht auch aus dem Grund zu viel gefunden, dafs die ätherischen Auszüge des alkalischen Destillats nicht mit Natronlauge ausgewaschen sind, und event. etwas Kresol bei den Neutralölen verblieben ist. Obgleich natürlich auch unsere Untersuchungsmethode noch mit gewissen kleinen Fehlern behaftet ist, können wir auf Grund der erhaltenen Resultate doch schliefsen, dafs das Lysolum purum des Handels den garantierten Gehalt an Reinkresol enthält.

In gleicher Weise wie das Lysol haben wir auch einige dem Handel direkt entnommene Proben von Solveol und Solutol (in Originalverpackung) einer Prüfung auf Neutralöle und auf Kresol unterzogen.

250 g Solveol wurden mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Natronlauge stark übersättigt und dreimal mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliefs bei einer Prüfung 0,53 g, entsprechend 0.21 Proz. trockne Neutralöle, bei einer zweiten 0,3 g, entsprechend 0,12 Proz., woraus sich ein mittlerer Gehalt von 0,17 Proz. Neutralölen ergiebt. In 42,4 g Solveol sollen 10 g, entsprechend 23,56 Proz. Kresole enthalten sein, in 250 g Solveol folglich 59 g Kresole. Auf diese 59 g Kresol bezogen, berechnen sich die gefundenen 0,415 g Neutralöle auf 0,704 Proz.

Aus den 250 g Solveol wurden ferner 50,7 g trockne Kreosole, entsprechend 20,3 Proz. erhalten. Die erhaltenen Kresole lieferten bei der Destillation folgende Fraktionen:

bis	185 °	= 3	Proz.
von	185—190 °	= 19,7	„
„	190—195 °	= 59,2	„
„	195—202 °	= 18,1	„

Eine Bestimmung des Aschengehalts des Solveols ergab in einem Falle 11,33 Proz., in einem andern 11,36 Proz. Die Asche ist in Wasser fast vollständig löslich und besteht der Hauptsache nach aus Natriumcarbonat.

In 250 g Solutol pur. wurden bei ganz gleicher Ausführung der Bestimmung 1,049 g, entsprechend 0,42 Proz. Neutralöle (inkl. Pyridinbasen) gefunden. Auf 100 g Kresol kommen sonach unter Anrechnung von 52,4 Proz. Kresolgehalt, 0,8 Proz. Neutralöle.

Zur Bestimmung der Kresole wurde das durch einfache Destillation des Solutols mit Wasserdampf neben den Neutralölen übergegangene Kresol genau wie oben beschrieben isoliert und für sich bestimmt, der Destillationsrückstand, nach dem Uebertreiben des freien Kresols, mit Salzsäure übersättigt und das dadurch aus dem Kresolnatrium ausgeschiedene Kresol ebenfalls mit Wasserdampf überdestilliert. Es verblieb dabei etwas braune harzartige Masse im Destilliergefäfse, welche nach dem Erkalten fest wurde und deren Gewicht nach dem Trocknen 0,5 g betrug.

100 ccm Solutol pur. = 115,4 g sollen 60,4 g. = 52,4 Proz. Gesamt-Kresol enthalten, davon $^1/_4$ = 15,1 g oder 13,08 Proz. Kresol in freiem Zustande.

Gefunden wurde freies	Kresol	17,3	Proz.
„ „ gebundenes	„	30,5	„
	Zusammen	47,8	Proz.

Durch den lebhaften Wasserdampfstrom war also auch ein Teil des Kresols aus dem Kresolnatrium frei gemacht und mit übergetrieben.

Um uns von der Richtigkeit dieser Vermuthung zu überzeugen, destillierten wir eine Lösung, in welcher reines Kresolgemisch mit genau der Hälfte der zur Sättigung erforderlichen Menge Natriumhydroxyd versetzt war, mit Wasserdampf und isolierten die übergetriebenen Kresole in der beschriebenen Weise. Wir fanden dabei, dafs von 100 Teilen Kresol 61,5 Teile — statt 50 Teile — direkt mit Wasserdampf und 38,5 Teile nach dem Ansäuern mit Salzsäure übergegangen waren und dadurch unsere Annahme bestätigt.

Zusatz von Chlornatrium zu der Kresolsalze enthaltenden Lösung bewirkt bei der Destillation mit Wasserdampf eine noch stärkere Abspaltung von Kresolen. Aus der Aösung desselben Solutols wurden bei der Destillation mit Wasserdampf, nach Zusatz von Chlornatrium: 23,6 Proz. freie und 24,4 Proz. gebundene, zusammen also auch 48 Proz. Kresole — dieselbe Menge, wie bei dem früheren Versuche — erhalten.

Bei der Destillation dieses Kresols gingen über:

bis 185 ⁰	= 2,7	Proz.
von 185—190 ⁰	= 22,0	„
„ 190—195 ⁰	= 54,5	„
„ 195—202 ⁰	= 20,8	„

Reinsolutol ergab einen Aschengehalt von 18,1 Proz.

250 g Solutol. crudum wurden zur Bestimmung der Neutralöle und Pyridinbasen einerseits und der Kresole anderseits einer ganz gleichen Behandlung unterworfen, wie sie bei dem Solutol. purum beschrieben worden ist.

Die Untersuchung ergab einen Gehalt von 2,25 Proz. Neutralölen und Pyridinbasen oder auf 100 Teile Kresol 4,3 Proz. Der Rückstand bildete — wie auch der aus Solut. pur. — ein leichtflüssiges, braunes, nach Pyridin riechendes Liquidum.

An Kresolen wurden erhalten:

1. beim Destillieren im Wasserdampfstrom . . . . 19,2 Proz.
2. bei weiterer Destillation, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure . . . . 28,2 „

Kresole zusammen 47,4 Proz.

Bei der fraktionierten Destillation gingen über:

bis 185°	= 2,8	Proz.
von 185—190°	= 4,4	„
„ 190—195°	= 56,6	„
„ 195—202°	= 36,2	„

Die Aschenbestimmung im Rohsolutol ergab einen Gehalt von 18 Proz.

Schliefslich unterwarfen wir auch noch ein Trikresol aus der Chem. Fabrik auf Aktien einer Prüfung. Das Präparat stellte eine wasserklare Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und einem spez. Gewicht von 1,0493 bei 20° dar. Es hinterliefs beim Verdampfen keinen Rückstand und ergab bei der frakt. Destillation folgende Siedepunkte:

	I.	II.
bis 185°	= 6,9 Proz.	7,3 Proz.
von 185—190°	= 56,0 „	57,0 „
„ 190—195°	= 27,2 „	27,0 „
„ 195—202°	= 8,8 „	8,2 „
„ 202—205°	= 1,1 „	0,5 „

Wir bringen bei dieser Gelegenheit auch einige Einwendungen und Angriffe zur Sprache, welche Hueppe[1]) gegen unsere Ausführungen[2]) über Theeröl-Seifenlösungen und das Lysol gerichtet hat.

Was zunächst die bemängelte Unterscheidung von Kreolin und Lysol betrifft, so müssen wir nach unseren bisherigen Erfahrungen zwar darauf verzichten, Herrn Hueppe den von uns festgestellten Unterschied klar zu machen, glauben aber dem erhobenen Vorwurf gegenüber, als hätten wir dabei eine chemisch unhaltbare Theorie aufgestellt, nicht schweigen zu dürfen. Zunächst weisen wir es ab, den uns imputierten Anspruch einer neuen Theorie über den Unterschied beider Präparate erhoben zu haben; wir haben vielmehr nur eine einfache Erklärung des thatsächlichen Verhaltens derselben gegenüber Wasser gegeben auf Grund unserer allgemeinen Kennt-

[1]) Berl. Klin. Wochenschrift 1893, S. 494.
[2]) Archiv d. Pharm. Bd. 230, S. 561.

nisse von Lösungen, und was daran theoretisches ist, findet sich in jedem elementaren Lehrbuch über diesen Gegenstand verzeichnet. Ganz im gleichen Sinne wie man beispielsweise von einer Lösung von Aether in Wasser und von Wasser in Aether spricht, wobei bekannt ist, dafs man erstere mit beliebig viel Wasser, letztere mit beliebig viel Aether versetzen kann, nicht aber umgekehrt, ohne dafs Ausscheidungen eintreten, ganz in gleichem Sinne haben wir die Lysole als Lösungen von Theerölen in wässriger Seife bezeichnet, weil sie sich mit beliebig viel Wasser oder wässriger Seifenlösung ohne Ausscheidung verdünnen lassen, die Kreoline aber als Lösungen von Seife in Theerölen, weil sie, ohne Ausscheidungen zu bilden, mit beliebig viel Theeröl versetzt werden können. Dabei haben wir noch den besonderen Nachweis geführt, dafs es ebensowohl kreolinartige Präparate giebt, die auch ohne Gehalt von Kohlenwasserstoffen beim Verdünnen mit Wasser Ausscheidungen geben, als lysolartige mit Kohlenwasserstoffen — wie z. B. das Lysol. crudum und andere durch das Dammann'sche Patent geschützte Kresolpräparate —, die unter denselben Bedingungen klar bleiben, sowie auch dafs jedes Kreolin durch Zusatz eines genügenden Quantums Seife in einen lysolartigen Körper, umgekehrt jedes Lysol mittelst eines Ueberschusses von Theeröl in ein Kreolin umgewandelt werden kann. Wer eine so einfache Erklärung wie die vorstehende nicht begreifen kann, dem müssen wir auch die Berechtigung absprechen, Versuche wie wir sie in dem Nachweis von Phenolen in den Ausscheidungen des Kreolins aus guten Gründen durchgeführt haben, als überflüssig und unnötig zu bezeichnen.

Die von Hueppe in Anspruch genommene Neuheit, dafs zwei Stoffe, die an und für sich schwer löslich sind, in Mischung miteinander auch ohne chemische Einwirkung unter Umständen viel leichter löslich sein können, als für sich allein, ist wohl eine auch beim Solveol besonders schön hervortretende interessante Thatsache, sie ist aber nicht neu, denn abgesehen von noch älteren Beispielen stellt auch das Lysol, der unmittelbare Vorläufer des Solveols, ein solches Beispiel dar. Wollte man die in 100 Teilen Lysol enthaltene Seife in den darin enthaltenen 15 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen, so würde dies ebensowenig gelingen wie die Auflösung der in dem Lysol enthaltenen 50 Teile Kresol in der-

selben Menge Wasser, während Seife und Kresol zusammen in jenen 15 Teilen Wasser sich zu einer klaren Flüssigkeit lösen.

Hinsichtlich der Frage der Alkalinität handelt es sich nur noch darum, ob das Lysol in früheren Jahren alkalisch war oder nichs und ob etwa dem Solveol in Bezug auf diesen Punkt die Priorität gebührt. Hätte sich Hueppe die Mühe genommen, die Dammann-sche Lysol-Patentschrift durchzulesen, so würde er gefunden haben, dafs schon in dieser ersten Publikation, abgesehen allerdings von der Möglichkeit auch alkalische Kresolseifenlösungen herzustellen, darauf abgehoben ist, das Fett mit der „berechneten Menge" von Alkali zu verseifen, also neutrale Seife zu bilden. Auch Raupenstrauch,[1]) auf dessen Zeugnis Bezug genommen ist, betont ausdrücklich, dafs man für die Fabrikation des Lysols schon damals (1891) neutrale Reaktion als das richtige erkannt hatte und er führt deshalb auch die schon früher gemachten gegenteiligen Angaben Behrings in der gleichen Abhandlung auf eine für das Lysol ungeeignete Prüfungsmethode zurück. Aufs entschiedenste müssen wir aber die ganz willkürliche Behauptung Hueppe's zurückweisen, wir hätten gewufst, dafs die Lysolfabrikanten neutrales Lysolum purum erst eingeführt haben, als sie einsahen, dafs das neutrale Solveol das alkalische Lysol verdrängen müfste. An der Hand der vorliegenden Zeitnotizen läfst sich leicht nachweisen, dafs die erste Publikation Hammer's[2]) über Solveol erst nach derjenigen Raupenstrauch's, worin dieser die damals schon bestehende neutrale Reaktion des Lysols betonte, erfolgt ist. Es hätte aber selbst gar nichts zu sagen, wenn dem nicht so wäre, denn jedenfalls steht fest, dafs schon im Jahre 1890 in der ersten Publikation[3]) des Einen von uns über Lysol bestimmt und mit Worten gesagt ist, dafs das Lysol „eine Lösung von Theerölen in neutralen Seifen" sei. Es gehört ein eigener Muth dazu, um den wir niemanden beneiden, wenn man es angesichts einer solchen Sachlage fertig bringt, jene Anschuldigung gegen uns zu erheben. Wenn endlich Hueppe zum Beweis dafür, dafs das Lysol früher alkalisch ge-

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1891, Heft 3.
[2]) Arch. f. Hyg., Bd. XII, „nach einem am 24. April 1891 gehaltenen Vortrag."
[3]) Pharm. Centralhalle 1890, No. 31.

wesen sei, sich auf das Zeugnis Dammann's beruft, welcher ihm auf dem hygienischen Kongrefs zu London im Jahre 1891 selbst erklärt habe, dafs der von ihm und Hammer getadelte Uebelstand der alkalischen Reaktion bei dem Lysol nicht mehr bestehe und durch Verbesserung des Verfahrens behoben sei, so mufs auch hier wieder insofern ein grober Irrtum vorliegen, als wir im Besitz eines Briefes des Herrn Dammann vom 19. Oktober 1893 sind, worin dieser erklärt, dafs er überhaupt noch nicht in England war und auch einen Professor Hüppe nicht kenne."

Ebenso weisen wir den Versuch zurück, der darauf hinausläuft, den Glauben zu erwecken, als ob man die Zusammensetzung des Lysols geflissentlich verheimlicht habe, und dafs dieselbe grofsen Schwankungen unterworfen sei. Genauer und ausführlicher als in den Arbeiten von Raupenstrauch, von uns und anderen in zahlreichen Publikationen das Lysol beschrieben und charakterisiert ist, dürfte wohl kaum die Zusammensetzung eines anderen Kresolpräparates und überhaupt ähnlicher Präparate angegeben sein und ebenso war auch der Gehalt an wirksamem Kresol von Anfang an genau präzisiert und auf den einzelnen Flaschen verzeichnet, dieser Gehalt auch durch eine wirksame und zuverlässige Kontrolle gesichert. Eine frühere inkonstante Zusammensetzung des Lysols durch die von der Fabrik zur Sicherung der Konsumenten für gut befundene Einführung dieser Kontrolle seitens zuverlässiger Fachmänner beweisen zu wollen, ist uns absolut unverständlich. — Auch die Behauptung Hueppe's, die Fabrikanten des Lysols hätten niemals ehrlich eingestanden, dafs ihre Präparate giftig, d. h. dafs sie nur relativ ungiftig seien, ist völlig aus der Luft gegriffen, denn aus zahlreichen Veröffentlichungen geht das Gegenteil hervor und es liegen uns Geschäftspublikationen vor, in denen die toxische Dosis des Lysols im Verhältnis zu Karbolsäure und zu Kreolin genau aufgeführt ist. Mit vollem Recht allerdings wurde wiederholt auf die relative Ungiftigkeit des Lysols gegenüber der Karbolsäure, auch gegenüber Kreolin und ähnlichen Präparaten hingewiesen, was ja auch in neuester Zeit durch die Versuche von Maafs[1]) aufs glänzendste bestätigt wurde, welcher fand, dafs das Lysol um das

[1]) D. Arch. f. Klin. Medic. 1894.

achtfache weniger giftig als die Karbolsäure sei, und dafs es unbedenklich zur Therapie vieler interner Krankheiten herangezogen werden könne.

Auf den Wert oder Unwert der Seife im Lysol wollen wir nicht nochmals ausführlich zurückkommen. Eine einfache Ueberlegung wird jeden vernünftigen Menschen — Herr Hueppe beliebte diese Redewendungen zuerst in unsere Diskussion einzu-führen in die Lage versetzen, sich selbst ein Urteil darüber zu bilden und zu finden, dafs je nach Gebrauchszweck die Seife nützlich oder nicht nützlich sein kann. Jedenfalls aber glauben wir die von Hueppe mitgeteilten, gelegentlich der Choleraepidemie in Hamburg gemachten Erfahrungen über Verwendung der Kresol-Seifen als nicht ganz ungetrübte, mit Vorsicht aufnehmen zu sollen.

Auch hinsichtlich der antiparasitären Wirkung der verschiedenen Kresolpräparate müssen wir uns auf wenige Bemerkungen beschränken. Nennenswerte Einwendungen gegen die von uns behauptete Unzulässigkeit der sechs ersten Versuchsreihen Hammer's[2]) zur Vergleichung der antiparasitären Wirkung verschiedener Kresolpräparate sind nicht gemacht worden und es darf deshalb wohl angenommen werden, dafs unsere Behauptung, bei jenen Versuchen sei von ganz ungleichen Kresolmengen ausgegangen worden und die bezüglichen Resultate seien deshalb für Vergleichszwecke wertlos, als richtig anerkannt wird. Nur Versuchsreihe VII bezieht sich auf gleiche Kresolmengen, ergiebt aber auch ganz andere Resultate.

Wenn im übrigen einzelnen Forschern hinsichtlich ihrer Versuchsweise Irrtümer vorgeworfen werden, welche für Solveol und Solutol zu einer Unterschätzung des Wertes dieser Präparate geführt haben sollen, so wird es Sache Jener sein, darauf die Antwort zu geben. Eine solche Antwort ist denn auch von einer Seite bereits erfolgt, indem Gruber[1]) auf Grund neuerer Versuche von Heider, dessen frühere Versuche bemängelt worden waren, darthut, dafs das Solutol die für dasselbe in Anspruch genommenen stark desinfizierenden Wirkungen nicht besitzt. Das Urteil lautet „Vergleicht man die Wirkung der Solutole auf die vegetieren-

[2]) Arch. f. Hygiene 1892, Bd. XIV, S. 127.

[1]) „Das Oesterr. Sanitätswesen", Organ f. d. Publikat. d. k. k. Oberst. Sanit.-Rates, Jahrg. V, vom 24. August 1893.

den Bakterien mit der Wirkung anderer Kresollösungen, so erscheint diese Herstellungsweise kresolhaltiger Desinfektionsmittel nicht besonders zweckmäfsig. Besonders auffällig ist die höchst unbedeutende Einwirkung der Solutole auf den gelben Eitercoccus. Während eine ½prozentige wässrige Lösung der Theerölkresole oder der „100prozentigen Carbolsäure" den Aureus binnen 10—20 Minuten tötet, eine 1prozentige Lösung eines Gemisches aus gleichen Teilen Schmierseife und Kresol dasselbe leistet, ist bei Anwendung von 0,83 Proz. Reinsolutol, welches ebenfalls ½ Proz. Kresol enthält, eine Einwirkungsdauer von 5—6 Stunden zur Abtötung erforderlich. Es ist eben durchaus nicht so, wie behauptet worden ist, dafs sich im Solutol die Wirkung der Natronlauge mit der des Kresols summiere, sondern das Kresolnatrium besitzt eine ganz wesentlich geringere Wirksamkeit, als das freie Kresol, gerade so wie — längst bekanntermafsen — Phenol-Natrium, -Kalium, -Calcium der freien Carbolsäure nachstehen." Auch die Wirkung der Solutole auf Milzbrandsporen sei bei gewöhnlicher Temperatur, so wird weiter ausgeführt, weit schwächer, als in der Litteratur angegeben ist. Reinsolutol könne vom Gesichtspunkte der Praxis aus geradezu als unwirksam bezeichnet werden. In einer 8,3prozentigen Lösung (mit 5 Proz. Kresol) lebten die Milzbrandsporen noch am zehnten Tage, ebenso in der 10prozentigen Lösung. Selbst in einer 16,6prozent. Lösung mit 10 Proz. Kresol wurden die Sporen noch am 5. Tage lebend gefunden. Etwas wirksamer zeigte sich Rohsolutol, desgleichen erhöhte Temperatur, doch habe man auch in diesem Punkte die Wirkung der Solutole weit überschätzt und das Schlufsurteil lautet: „Nach allem können die Solutole, trotzdem sie ohne Zweifel brauchbar sind, nicht allzu günstig beurteilt werden. Eine Herstellungsweise, bei der der wirksame Bestandteil geschwächt wird, kann nicht rationell genannt werden." In vielen Fällen seien die reinwässrigen, in anderen die Kresolseifenlösungen, in denen die Wirkungsweise des Kresols unverändert enthalten ist, weit praktischer als die Solutole.

Da von den in 100 ccm Solutol enthaltenen 60,4 g Kresol nur 15,1 g in freiem Zustande vorhanden sind, so dafs eine 4prozentige Lösung thatsächlich nur 1 Proz. freies Kresol enthält, so können die von Heider erhaltenen Resultate nicht Wunder nehmen.

Bei einem Vergleich von Solveol und Lysol mufs auch noch in Betracht gezogen werden der hohe Aschengehalt des ersteren, welcher nach unseren Untersuchungen fast das doppelte beträgt (11,3 Proz.), von dem des Lysols (6,5—6,8 Proz.), und da das letztere trotzdem mehr als doppelt so viel Kresol enthält als das Solveol, kommt auf 1 Teil Kresol in Form von Solveol ungefähr die vierfache Menge an Asche als in Form von Lysol. Dieser unverhältnismäfsige Ballast an mineralischer Substanz im Solveol, der allerdings notwendig ist, um das Kresol in Wasser genügend löslich zu machen, dürfte wohl mit dazu beitragen, dafs (berechnet nach den Engros-Preisen von E. Merck für 1 Kiloflasche) das Kilogramm Kresol in Form von Solveol auf 8 M., in Form von Lysol nur auf 3 M. 80 Pf. zu stehen kommt. Die kresotinsauren Salze besitzen eben nicht die gleich starke wasserlösende Wirkung gegenüber den Kresolen wie die fettsauren Salze, die Seifen, die gerade in dieser Beziehung vor allen bis jetzt untersuchten organischsauren Salzen ausgezeichnet sind.

Ueber Natriumpyrophosphate.

Von Theodor Salzer.

(Eingegangen am 7. VII. 1894).

Lothar Meyer sagt in seinen modernen Theorien der Chemie*), dafs die Alkalimetalle ziemlich allgemein als einwertig angenommen werden, dafs aber von keiner einzigen ihrer Verbindungen das Molekulargewicht bestimmt ist. Es scheint mir nun, dafs eine etwaige Mehrwertigkeit der Alkalimetalle nicht ohne Einflufs auf die gröfsere oder geringere Leichtigkeit der Bildung der verschiedenen Salze mehrbasischer Säuren sein müfste. So sprach für die Zweiwertigkeit dieser Metalle die leichte Bildung von Di-Natriumorthophosphat aus Lösungen mit überschüssiger Basis oder Säure, und ferner das Nichtbekanntsein von Tri- und Mono-Alkalipyrophosphaten. Dieser Annahme widersprach jedoch die Schwierigkeit der Bildung von reinen Di-Alkalicitraten, auf welche ich im Archiv der Pharmacie, Bd. 31, S. 514, hingewiesen habe; damit fiel

*) 4. Aufl. § 176.

ein innerer Grund für die Nichtexistenz der Tri- und Mono-Alkalipyrophosphate weg und die Darstellbarkeit dieser Salze schien umso leichter möglich, als die letzten Veröffentlichungen über Alkalipyrophosphate aus einer Zeit stammen, in welcher die Pyrophosphorsäure allgemein als zweibasische Säure betrachtet wurde.

1. Tri-Natriumpyrophosphat = $Na_3HP_2O_7$ oder einviertel saures pyrophosphorsaures Natrium

Der erste Versuch zur Darstellung dieses Salzes fiel nun allerdings (wie vielleicht auch bei anderen Vorgängern in dieser Richtung) negativ aus: die zur Krystallisation eingedampfte Lösung gleicher Moleküle neutralen und sauren Pyrophosphats schied beim Erkalten zunächst das erste und dann das letzte unverändert aus. Dabei zeigte sich jedoch, dafs die Salzlösung viel weiter eingedampft werden konnte und mufste, als der Löslichkeit der Einzelsalze entsprach, was die Existenz eines Zwischensalzes immerhin wahrscheinlich machte. Wenn die vorzeitige Ausscheidung des neutralen Salzes nur durch dessen verhältnifsmäfsig geringe Löslichkeit in kaltem Wasser bedingt war, so mufste dies zu verhindern gesucht werden durch Salzbildung bei höherer Temperatur oder in Gegenwart von überschüssiger Säure: der erste Weg führte zu dem Salze

$$Na_3HP_2O_7 + H_2O;$$

der zweite zu einem wasserreicheren Salze.

a. $Na_3HP_2O_7 + H_2O$.

10,0 g krystallisiertes saures und 13,5 g neutrales Natriumpyrophosphat können schon mit 50 g Wasser in Lösung gebracht werden: wird eine solche Lösung auf vollem Dampfbad eingeengt, so scheidet sich das gewünschte Salz in Krystallkrusten ab; wenn nur noch wenig Mutterlauge übrig ist, wird diese abgegossen (sie darf nicht bis zum Erkalten stehen bleiben, weil sonst Mischkrystalle entstehen) und das Salz sogleich durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet.

Das so gewonnene Tri-Natriumpyrophosphat ist klein krystallisiert, in wenig mehr als der dreifachen Menge kaltem Wasser löslich; die Lösung reagiert gegen Lakmus neutral bezw. amphoter; das Salz bleibt beim Erwärmen auf 100° C. unverändert, verliert bei 170—190° C. 6,6—6,9 Proz. und bei fernerem Erhitzen auf etwa

300° noch weitere 3,4 Proz. seines Gewichts: es enthält demnach aufser dem Konstitutionswasser 1 Mol. anscheinend chemisch gebundenes Wasser und unterscheidet sich hierdurch scharf von einem Gemisch oder Doppelsalz von neutralem oder saurem Salz.**) Die Lösung reagiert nach Ausfällung durch Silbernitrat sauer: es wird hierbei also nicht $Ag_3HP_2O_7$, sondern $Ag_4P_2O_7$ niedergeschlagen.

Die Gehaltsbestimmung des Salzes an Pyrophosphorsäure habe ich durch Titration mit Zehntelnormal - Chlorwasserstoffsäure ausgeführt***); gestützt auf die Thatsache, dafs nach Zusatz von einem Tropfen Methylorange die Lösung des Salzes erst dann gerötet werden konnte, wenn auf 1 Mol. $Na_3HP_2O_7$ ein Tropfen mehr als 1 Mol. HCl zugesetzt war. Die Titration ist nicht allein viel rascher ausführbar, sondern auch genauer, ähnlich wie ich dies auch bei den Alkalicitraten a. a. O. gezeigt habe: denn ein Salz, welches 5 Proz. neutrales, wasserfreies Pyrophosphat enthielte, würde für 1,00 g schon 40,2 anstatt 38,2 CC $^1/_{10}$ HCl verlangen: andererseits würde es statt 58,19 Proz. P_2O_5 nur 57,95 Proz. P_2O_5 ergeben. Da der zur Rötung notwendige Säureüberschufs um so gröfser sein mufs, je gröfser die Flüssigkeitsmenge, ist unnötiger Wasserzusatz zu vermeiden.

			Ber.	Gef.		
Tri-Natriumpyrophosphat	$= Na_3HP_2O_7$	244	93,13			
—	$+ H_2O$	18	6,87	6,65	6,92	6,75
		262	100,00			

1 g Salz bedarf zur Ueberführung in Di-Natriumpyrophosphat $\frac{10000}{262} = 38,17$ CC $^1/_{10}$ HCl; gefunden: 38,2; 39,4 cc. Das von dem einen Molekül Krystallwasser befreite Tri-Natriumpyrophosphat nimmt dies beim Liegen an der Luft alsbald wieder auf, ohne feucht zu erscheinen. Der Gesammtgewichtsverlust des Tri-Natriumpyrophosphats betrug bei 300° C. 10,29 Proz.; berechnet für $1^1/_2$ Mol. H_2O $\frac{2700}{262} = 10,30$ Proz.; über das dabei gebildete Zersetzungsprodukt siehe weiter unten.

b. $Na_3HP_2O_7 + 7$ (?) H_2O.

Wird bei der Darstellung des Tri-Natriumpyrophosphats ein kleiner Ueberschufs von saurem Salze genommen und die Lösung

---

**) $Na_2H_2P_2O_7$ giebt sein Konstitutionswasser erst bei 220° C. beginnend ab.

***) Vergl. Th. Salzer, Zeitschrift für analyt. Chemie Bd. 32, S. 535.

bei gelinder Wärme verdunstet, so scheiden sich wasserreiche verwitternde Prismen von neutraler Reaktion aus, leider aber meist gemischt mit saurem oder neutralem Salze, so dafs es mir nicht gelang, eine für die Analyse hinreichende Menge chemisch rein auszulesen; ein geübter Krystallograph würde darin wahrscheinlich mehr Erfolg haben, besonders wenn gröfsere Salzmengen in Arbeit genommen werden.

Die ausgeführten Analysen stimmten am besten für ein Salz mit 1 Mol. fester und 6 Mol. loser gebundenem Krystallwasser, doch wäre es sehr leicht möglich, dafs der Wassergehalt in Wirklichkeit noch höher ist, weil auch das verunreinigende saure oder neutrale Salz ihr Krystallwasser schon bei 30—40° C. abgeben.*) Auch bei diesem Salze liefert der Gewichtverlust des bei 100° C. getrockneten Salzes nach weiterem Erhitzen auf 200° C. den Beweis, dafs keine Mischkrystalle von saurem und neutralem Salze vorliegen er wurde aber natürlich wegen der nicht zu vermeidenden Beimengungen zu niedrig gefunden:

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.
$Na_3HP_2O_7$	244	65,95	—	—
H_2O	18	4,86	4,72	3,71
$6H_2O$	108	29,19	24,00	30,56
	370	100,00		
Gebraucht zur Bildung von $Na_2H_2P_2O_7$ CC $\frac{n}{10}$ HCl		27,03	27,03	33,90

Dieselben Analysen berechnet auf bei 100° C getrocknetes Salz

		Berechnet:	Gefunden: I.	II.
$Na_3HP_2O_7$	244	93,13	—	—
$+ H_2O$	18	6,87	6,18	5,34
	262	100,00		
Gebraucht zur Bildung von $Na_2H_2P_2O_7$ CC $\frac{n}{10}$ HCl		38,17	35,5	48,9

*) Die bis jetzt bekannten pyrophosphorsauren Natronsalze enthalten ebensoviel Krystallwasser, als die betr. unterphosphorsauren Salze; demnach sollte das neue Salz 9 Mol. Wasser binden, wenn nicht das eine fester gebundene Molekül von besonderem Einfluss ist.

Wenn auch aus diesen Analysen zu ersehen, dafs Nr. I etwa 10 Proz. saures und Nr. II etwa 23 Proz. neutrales Salz enthielt, so beweisen sie doch die Existenz eines wasserreichen, ein viertel sauren Salzes.

2. Mono-Natriumpyrophosphat = $NaH_3P_2O_7$ oder dreiviertelsaures pyrophosphorsaures Natrium.

Zur Darstellung dieses Salzes bin ich eben nicht in der Lage, mir die nötige chemisch reine Pyrophosphorsäure aus dem Bleisalz durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff darzustellen. Eine bezogene Pyrophosphorsäure, welche nicht frei von Ortho- und Meta-Phosphorsäure war, gab, nachdem sie mit der berechneten Menge Soda versetzt, eingedampft und längere Zeit stehen gelassen war, äufserst zerfliefsliche Krystallnadeln; es zeigte sich jedoch, dafs inzwischen alle Säure in Orthophosphorsäure übergegangen war und das Salz ein übersaures phosphorsaures Natron war, wie es kürzlich schon Staudenmeyer*) dargestellt hat.

Mein Salz enthielt 1 Mol. Krystallwasser. $NaH_5P_2O_8 + H_2O$,

	Berechnet:		Gefunden:
NaH_5O_3	76	32,20	—
P_2O_5	142	60,17	58,97 (durch Titrieren mit Methylorange)
$+ H_2O$	18	7,63	7,70 (durch Erwärmen auf 120° C. bestimmt).
	236		

Von mir selbst aus Orthophosphorsäure dargestellte Pyrosäure war frei von jener, enthielt aber schon etwas Metaphosphorsäure; die mit der nötigen Menge Soda versetzte, eingedampfte und neben Schwefelsäure gestellte Lösung war lange dickflüssig geblieben, ohne dafs Krystallbildung wahrnehmbar war, aber auch ohne dafs die Metasäure in Orthophosphorsäure übergegangen war; letzterer Umstand spricht dafür, dafs alle Pyrosäure an Natron gebunden war, dafs also ein Salz $NaH_3P_2O_7$ besteht. Nachdem die Lauge noch Wochen lang über Schwefelsäure gestanden hatte, war sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche bei 120° C kein Krystallwasser verlor, noch reichlich Pyrophosphorsäure, aber auch ziemlich viel Orthosäure enthielt. Die Titration ergab, dafs zuviel Säure vorhanden war:

*) Zeitschrift für anorgan. Chem. 5, S. 383.

		Berechnet:	Gefunden:
$\left.\begin{matrix} Na_2O \\ 3H_2O \end{matrix}\right\}$ +	116	29,00	—
$2P_2O_5$	284	71,00	80,8
	400		

3. Ueber das Erhitzungsprodukt des Tri-Natriumpyrophosphats und die tetraphosphorsauren Natronsalze Fleitmann's und Uelsmann's.

Wie bereits erwähnt, verliert das bei 200° C. getrocknete Tri-Natriumpyrophosphat bei noch höherer Temperatur auch das Konstitutionswasser, es war daher zu erwarten, dafs dabei nach der Gleichung $2\,Na_3HP_2O_7 = H_2O + Na_6P_4O_{13}$ dasselbe Salz entsteht, welches Fleitmann[1]) und Henneberg als tetraphosphorsaures Natron ($6\,NaO + 4\,PO_5$) bezeichneten und wovon die mutmafsliche Konstitutionsformel in Gmelin-Kraut's Handbuch (6. Aufl., Bd. I, 2, S. 121) gegeben ist:

```
           O       O       O       O
           ||      ||      ||      ||
    NaO—P--O—P—O—P—O—P—ONa
           |       |       |       |
          NaO     NaO     NaO     NaO
```

In der That erhielt ich bei meinem ersten Versuch hübsche Krystalle, welche sich jedoch von Fleitmann's und Henneberg's Salz durch ihre äufsere Form, gröfsere Beständigkeit und raschere Löslichkeit in Wasser unterschieden. Dann zeigte sich jedoch, dafs mein erstes Ausgangsmaterial nicht genügend frei von neutralem Pyrophosphat war, und dafs ganz reines Tri-Natriumpyrophosphat das gleiche Salz nicht mehr lieferte. (Eine ähnliche Verunreinigung des Zersetzungsprodukts kann natürlich selbst dann entstehen, wenn ganz reines Salz nicht vollständig zerlegt wird.)

Die weiteren Versuche ergaben je nach Art des Erhitzens verschiedenartige Produkte: wird das bei 200° entwässerte Salz in einer Platinschale ausgebreitet, so lange im Luftbad auf 300° C. erwärmt, bis es nicht mehr an Gewicht verliert (berechnet 3,68 Proz., gefunden 3,56—3,82 Proz.), so ist der Rückstand nicht mehr hygroskopisch, aber selbst bei längerer Digestion mit Wasser nicht mehr vollständig in Wasser löslich, denn es bleiben wechselnde Mengen

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 65.

von unlöslichem Natriummetaphosphat zurück; gleichfalls wechselnde Mengen von Metaphosphat gehen aber auch in Lösung, denn diese fällt Eiweifs. Aufserdem scheint noch ein Pyrophosphat vorhanden zu sein, wenn man nicht annehmen will, dafs beide Salze zu einer komplizierten Verbindung zusammengetreten sind; die mit Magnesiamixtur versetzte Lösung wird erst beim Kochen gefällt, aber der Niederschlag löst sich beim Erkalten wieder fast vollständig auf. Die Zersetzung könnte nach der Gleichung $Na_6 P_4 O_{13} = Na_4 P_2 O_7 + 2 Na PO_3$ erfolgt sein, ich konnte jedoch nie Krystalle des neutralen Pyrophosphats erhalten, sondern nur klein krystallisierende Salze von wechselnder Zusammensetzung. Ich gedenke später auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückzukommen, denn zunächst scheint es notwendig, zu untersuchen, in wiefern wechselnde Gemenge der verschiedenen gesättigten Säuren des Phosphors sich gegen gewisse Reagentien verhalten und ob oder wie sich selbst geringe Mengen ihrer einzelnen Bestandteile sicher erkennen lassen.[2])

Wird das Tri-Natriumpyrophosphat direkt oder nachdem es längere Zeit auf 300° erwärmt worden war, bis zur dunklen Rotglut erhitzt, so schmilzt es und erstarrt zu einer glasigen Masse, welche in Wasser vollständig löslich ist; es scheint in diesem Fall nur das unlösliche Metaphosphat in die lösliche Modifikation übergegangen zu sein, wie es dies beim Erhitzen für sich allein bekanntlich auch thut. Die stark alkalisch reagierende Lösung der Schmelze gab mir bis jetzt nie Krystalle, sondern trocknete zum Gummi ein. Auch diese Lösung verliert bei mehrstündigem Kochen ihre alkalische Reaktion nicht und läfst die Bildung von Orthophosphat nicht erkennen.

---

[2]) Es ist z. B. zweifelhaft, ob die Löslichkeit des durch Magnesialösung erzeugten Niederschlags eine charakteristische Eigenschaft oder nur die Folge der Gegenwart eines andern Salzes ist. Als merkwürdigen Beleg dafür kann ich hier die Thatsache anführen, dafs ich vor einiger Zeit eine Phosphorsäure erhalten habe, welche sich gegen Reagentien wie Pyrophosphorsäure verhielt und sich nur dadurch von derselben unterschied, dafs sie Kaliumpermanganat entfärbte. Thatsächlich war es aber Orthophosphorsäure, welche durch etwa den vierten Teil einer acetylierten ungesättigten Säure des Phosphors (Unterphosphorsäure?) verunreinigt war. Ein Teil des aus dieser Säure dargestellten Natriumsalzes mit 5 Teilen Di-Natriumorthophosphat in Wasser gelöst, genügt, um die Silberniederschläge rein weifs erscheinen zu lassen.

Diese Versuche sprechen einigermafsen gegen die Existenz eines tetraphosphorsauren Natron von der oben angegebenen Konstitution; ich glaube daher auf die Litteratur über dieses Salz etwas näher eingehen zu müssen. Fleitmann's und Henneberg's Arbeit basierte auf der heute in dieser Form gewifs nicht mehr aufrecht zu erhaltenden Ansicht, dafs, wie es Verbindungen der Phosphorsäure mit fixen Basen im Verhältnis von 2 : 6 (unser heutiges Na_3PO_4), 3 : 6 ($Na_4P_2O_7$) und 6 : 6 ($NaPO_3$) gebe, müfsten auch solche Verbindungen im Verhältnis von 4 : 6 und 5 : 6 darstellbar sein; in der That haben Fleitmann und Henneberg nach ihrer Angabe Salze von den alten Formeln $6\,NaO + 4\,PO_5$ und $6\,NaO + 5\,PO_5$ gewonnen. Nun ist die Ausgangszahl 6 aber doch ziemlich willkürlich angenommen, sie kann also weder für die Bestandfähigkeit der betr. Salze beweisend sein, noch kann sie die Möglichkeit der Verbindungsverhältnisse zwischen Säure und Basis erschöpfend ausdrücken, wie z. B. die Darstellbarkeit der übersauren Orthophosphate zeigt, in welchen jenes Verhältnis 12 : 6 oder 2 : 1 ist. Fleitmann und Henneberg stellten ihr Salz dar durch Schmelzung nicht von Salzgemischen nach den drei Gleichungen:

1. $Na_2HPO_4 + NaPO_3$;
2. $Na_4P_2O_7 + 2\,NaPO_3$;
3. $Na_3PO_4 + 3\,NaPO_3$.

Heute wird Zweifeln, dafs nach Gleichung 3 dasselbe Salz erhalten werde, wie nach Geleichung 2 und 3, eine gewisse Berechtigung abgesprochen werden dürfen.

Fleitmann und Henneberg geben nun die Darstellungsweise des Salzes aus der Schmelze an, sagen, dafs eine Reinigung durch Umkrystallisieren zwecklos sei, weil es sich dabei leicht in Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 zersetzte, wobei die Flüssigkeit saure Reaktion annehmen soll. Dieser leichten Zersetzlichkeit werden auch „die oft nicht unbedeutenden Differenzen zugeschrieben, welche die Analyse der Salze zeigt;“ im Original sind aber nur 2 Säurebestimmungen mit 60,05 und 60,98 Proz. (ber. 60,76) angegeben. Ferner erwähnten Fleitmann und Henneberg, dafs man für den Wassergehalt des bei 100° C getrockneten Salzes eine bestimmte Formel nicht aufstellen könne, weil dieser zwischen 7,4—9,8 Proz. schwankte.

Fleitmann und Henneberg geben keine charakteristischen Unterscheidungsmerkmale für die Tetraphosphorsäure, sondern bemerken nur, dafs sie zwischen Pyro- und Meta-Phosphorsäure stände; machten aber anscheinend mit Recht die Ansicht geltend, dafs ihnen kein Salzgemisch dieser beiden Säuren vorgelegen haben könne, weil die durch partielle Fällung gewonnenen Silberniederschläge annähernd der Formel $Ag_6 P_4 O_{13}$ [1]) entsprachen; ein Salzgemisch hätte dagegen zunächst einen Niederschlsg von $Ag_4 P_2 O_7$ geben müssen, weil Silbermetaphosphat in Natriummetaphosphat löslich sei.

Bald nach Erscheinen der Arbeit von Fleitmann und Henneberg hat Gerhardt (Compt. rend. 1849) die Vermutung ausgesprochen, dafs die Fleitmann-Henneberg'schen Salze pyrophosphorsaure Salze einer neuen Ordnung seien, dafs also das Natriumsalz mein heutiges Tri-Natriumpyrophosphat sei. Abgesehen von dem ähnlichen Wasserverlust bei höherer Temperatur und der Schwierigkeit, das Salz ohne Zersetzung umzukrystallisieren, kann ich jedoch keine Aehnlichkeit mit meinem Salze finden; zudem ist dessen Gewinnung auf den von Fleitmann und Henneberg angegebenen Wegen höchst unwahrscheinlich.

Die Bedenken Gerhardt's wurden später durch eine Arbeit aus dem Kraut'schen Laboratorium von Uelsmann [2]) zu widerlegen gesucht.

Uelsmann stellte sein Salz nur auf eine Weise und zwar nach der Gleichung $Na_4 P_2 O_7 + 2 NaPO_3 = Na_6 P_4 O_{13}$ dar; Herr Prof. Dr. Kraut hatte die Güte mir eine kleine Probe desselben zu übersenden, wofür ich demselben auch hier noch meinen verbindlichsten Dank sage.

Uelsmann hat zweifellos nachgewiesen, dafs sein Salz kein Tri-Natriumpyrophosphat sein konnte, weil es schon über Schwefelsäure oder bei 100° C den Wassergehalt fast vollständig verliert; Uelsmann hat nun leider übersehen, dafs dann sein Salz auch nicht identisch mit Fleitmann und Henneberg's Salz sein

---

[1]) Die Analyse bietet grofse Schwierigkeiten, weil bei Ueberschufs von Natronsalz der Niederschlag Natron enthält, und bei Ueberschufs von Silbernitrat dieses nicht durch Auswaschung entfernt werden kann, ohne dafs auch Phosphorsäure in Lösung geht.

[2]) Liebigs Annal. d. Chem. Pharm., Bd. 118 (v. 1861).

konnte. Ich stelle zum Beweis für diese Behauptung die Eigenschaften beider Salze zusammen:

1. Fl. u. H.-Salz: mikroskopisch zarte dünne Blättchen,
   Ue.-Salz: derbe kleine Nadeln.
2. Fl. u. H.-Salz: nicht unzersetzt umkrystallisierbar,
   Ue.-Salz: leicht unzersetzt umkrystallisierbar.
3. Fl.- u. H.-Salz hat keinen genau feststellbaren Wassergehalt und verliert nach dem Trocknen bei 100° C. noch 7,4 bis 9,8 Proz.
   Ue-Salz giebt bei längerem Liegen neben Schwefelsäure oder bei 100° 39,55—40,24 Proz. Wasser ab und erleidet dann noch einen Glühverlust von 0,59—1,08 Proz.
4. Fl.- u. H.-Salz soll sehr geneigt sein, in Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 zu zerfallen und in Folge dessen saure Reaktion annehmen.
   Ue-Salz hatte nach 18 Tagen andauerndem Stehen im Dampfbade noch alkalische Reaktion behalten, war aber dann nach halbstündigem Kochen sauer geworden.

Von der Richtigkeit dieser sämtlichen Angaben Uelsmann's habe ich mich selbst überzeugen können, nur habe ich sein Salz auch nach mehrstündigem Kochen der Lösung noch alkalisch reagierend gefunden; insbesondere war in dieser Lösung keine Orthophosphorsäure zu bemerken. In Betreff der Möglichkeit der Reaktionsumwandlung mufs ich nun noch auf folgendes aufmerksam machen: wie bereits gesagt, reagiert Tri-Natriumpyrophosphat neutral, das Glühprodukt jedoch alkalisch, die wasserfrei gedachte Phosphorsäure wird eine umso stärkere Säure, je mehr Konstitutionswasser sie aufnimmt und vermag auch dementsprechend mehr Alkali zu binden. Es kann also nicht überraschen, wenn die Lösung des Glühprodukts wieder unter Aufnahme von Konstitutionswasser neutral reagierend würde, nachdem es vollständig in Pyrophosphat übergegangen wäre. Es erscheint jedoch ausgeschlossen, dafs bei unverändertem Verhältnis von Säure zu Basis die Reaktion in eine saure übergeht, weil die leicht mögliche Aufnahme von Konstitutionswasser die Bildung gleicher Molekülzahl Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 veranlafst und der Versuch zeigt, dafs eine solche Mischung nicht sauer, sondern auch neutral (amphoter) reagiert. Es legt diese Betrachtung die Ver-

mutung nahe, daſs die Fleitmann-Henneberg'schen Salze verhältnismäſsig mehr, wenn auch nur wenig mehr, Säure enthalten haben, was, wie bereits oben erwähnt, bei dem sorgfältigsten Arbeiten leicht übersehen werden kann.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist dahin zusammenzufassen, daſs

1. Tri-Natriumpyrophosphat durch Entziehung des Konstitutionswassers von mir nicht in ein einheitliches krystallinisches Salz $Na_6 P_4 O_{13}$ von der oben angegebenen Konstitutionsformel übergeführt werden konnte,
2. daſs das Fleitmann-Henneberg'sche Natronsalz $Na_6 P_4 O_{13}$, der Ausgangspunkt für deren tetraphosphorsaure Salze, nicht identisch mit Uelsmann's Salz, und wahrscheinlich nur letzteres eine einheitliche Verbindung ist.

Worms, im Juli 1894.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts der Akademie Münster i. W.

Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien (I).

Von Georg Kaſsner.

(Eingegangen den 10. VII. 1894.)

Seit dem Jahre 1890, in welchem ich im Archiv der Pharmacie (Band 228, Seite 109—115) über „drei neue Bleiverbindungen" berichtete, sind die Orthoplumbate der Erdalkalien wiederholt Gegenstand weiteren Studiums gewesen. Es liegt dabei in der Natur der Sache, daſs die meisten der seither über den Gegenstand ausgeführten Arbeiten sich in technischer Richtung bewegten.

Diese haben vielfach eine Bestätigung der in meinen ersten[1]) Publikationen enthaltenen Angaben und Vermutungen erbracht. Es gilt dies zumal für die Verwendbarkeit des wichtigsten der drei Plumbate, nämlich des Calciumplumbats sowohl für die Zwecke der Glasfabrikation, als auch neuerdings der Keramik.

[1]) Dingler's polytechn. Journal, Bd. 274 u. 278.

Auch als Oxydationsmittel ist diesem Körper verschiedentliche Aufmerksamkeit geschenkt worden, zumal in der Fabrikation der Aluminium-Salze, bei deren Herstellung es sich als geeignet erwiesen hat, das in den Rohlaugen enthaltene Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln und dadurch mittelst Ferrocyansalzen fällbar zu machen. Bei der Anwendung von Schwefelsäure entstehen nämlich aus den Plumbaten nach Abgabe des disponiblen Sauerstoffs lediglich unlösliche bezw. sehr schwer lösliche Körper (Bleisulfat und Erdalkalisulfat), sodaſs die mit den Orthoplumbaten zu Oxydationszwecken vermischten Laugen durch das Oxydationsmittel bezw. seine Spaltungsprodukte selbst nicht verunreinigt werden.

Eine dankenswerte Studie über das Calciumorthoplumbat veröffentlichte unlängst H. Le Chatelier[2]), welcher sich die Erforschung der Zersetzungs- bezw. Dissociationstemperatur des Körpers zur Aufgabe stellte. Der französische Gelehrte fand, daſs das Ca_2PbO_4 bei seiner Erhitzung folgende Spannungen erzeugt:

bei Temperatur von:	mm Quecksilberdruck:
880° C.	47
940° „	112
950° „	117
1020° „	350
1060° „	557
1070° „	570
1100° „	940
1110° „	1040

Die Beobachtungen Chatelier's zeigen recht deutlich, weshalb das bei höherer Temperatur (1000° C. und darüber) hergestellte Calciumplumbat gesintert erscheint und hartnäckig mit Bleioxyd und Calciumoxyd verunreinigt bleibt, solange man auch bei dieser Temperatur sauerstoffhaltige Luft darüber leitet, eine Erfahrung, welche namentlich anfangs bei der fabrikmäſsigen Darstellung des Präparats gemacht wurde. Sie bieten auch die Erklärung für den Umstand, daſs man nur bei Regulierung der Temperatur sofort ein hochprozentiges Präparat erhält und daſs man überhaupt bei seiner Herstellung die Temperaturgrenze von ca. 850° C. nicht überschreiten sollte. Seither habe ich nun auch Gelegenheit gefunden, einige Be-

[2]) Compt. rend. 1893, 117, 109.

obachtungen anzustellen, welche über die chemische Natur der Plumbate weiteres Licht verbreiten dürften.

Zum Zwecke der Untersuchung stellte ich mir mit groſser Sorgfalt aus reinsten Materialien im gewöhnlichen Gasmuffelofen eine Quantität Calciumorthoplumbat her. Dasselbe wurde solange bei mittlerer Rotglut erhalten, unter Zutritt der Luft, bis es weder Aufbrausen mit verdünnter Salpetersäure zeigte, noch im Filtrat hiervon durch Schwefelwasserstoffwasser mehr als schwach bräunlich gefärbt wurde. Die auf jodometrischem Wege ausgeführte Analyse ergab einen Gehalt von 97 Proz. Ca_2PbO_4; das spez. Gewicht des Präparats wurde zu 5,71 ermittelt.

Verhalten des Calciumplumbats gegen Wasser.

a) In der Kälte.

Verschiedentliche Beobachtungen führten schon längst dazu, anzunehmen, daſs sich das Ca_2PbO_4 direkt mit Wasser zu verbinden vermag. Läſst man nämlich das Präparat, mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt, unter Ausschluſs von Kohlensäure ruhig stehen, so backt es allmählich zu einer festen Masse zusammen. Am besten glückt der Versuch mit einem bei mäſsiger Glühtemperatur hergestellten Präparate, welches unter allen Umständen die gröſste Reaktionsfähigkeit besitzt und sich hierin deutlich von einem stärker gebrannten Präparate unterscheidet, welches gegen alle Einwirkungen viel widerstandsfähiger ist. Die stattgefundene Aufnahme des Wassers ist auch an der Veränderung der Farbe von gelbrot in gelblichweiſs, das nach mehrtägigem Stehen mit Wasser schlieſslich resultiert, zu erkennen; ebenso ergiebt das mikroskopische Bild die stattgehabte Umwandlung.

Aus den undurchsichtigen Substanzteilchen des gewöhnlichen Ca_2PbO_4 sind nämlich allmählich gröſsere Krystallaggregate gebildet worden, welche den Oxalatdrusen in den Pflanzenzellen ziemlich ähnlich sehen. Die aus den Drusen hervorstehenden Krystallindividuen sind nahezu farblos und durchsichtig.

Daſs diese Krystalle nicht durch eine Zersetzung des Ca_2PbO_4 entstanden sind und nicht etwa aus Calciumhydrat bestehen, wie man vielleicht annehmen könnte, zeigt sowohl die Einheitlichkeit der Masse, als auch ihr Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure. Mit diesem Reagens vorsichtig unter dem Mikroskop zusammengebracht, färben

sich die Krystalle, und zwar zunächst unter Erhaltung ihrer Gestalt in allen Schattierungen braun, ehe sie in ein sehr zartes Pulver von Bleisuperoxyd zerfallen. Erhitzt man die über 100° C. getrocknete Masse im Glühröhrchen, so spaltet sie erhebliche Mengen von Wasser ab. Die Krystalle sind also eine einheitliche Verbindung von Kalk, Bleisuperoxyd und Wasser.

Behufs Analysierung wurde der mit wenig Wasser nach mehrtägigem Stehen unter zeitweiliger Agitation erhaltene Krystallbrei im Vakuum über Schwefelsäure eingetrocknet. Die Bestimmung des Wassergehalts wurde durch schwaches Glühen einer gewogenen Probe in bedecktem Tiegel ausgeführt; der Gewichtsverlust ergab die Menge gebundenen Wassers. Dasselbe wird ziemlich fest von dem Körper festgehalten, da es beim Trocknen desselben bis zu 145° C. noch nicht entweicht.

Ich fand einen Gehalt von 16,42 Proz. Wasser. Die Verbindung entspricht somit der Formel $Ca_2PbO_4 + 4 H_2O$, für welche sich der berechnete Gehalt auf 17,02 Proz. beläuft.

Ein anderes, durch geringe Mengen Eisen verunreinigtes Präparat, welches ich von der chemischen Fabrik Marquart & Schulz in Bettenhausen erhielt, von der es unter der Bezeichnung „hydratisierter bleisaurer Kalk“ zu gewissen technischen Zwecken dargestellt wird, zeigte einen Gehalt von 17,1 Proz. Wasser. Auch dieses Präparat war durch Stehenlassen des Ca_2PbO_4 mit Wasser in der Kälte gewonnen worden.

Es sei noch darauf hingewiesen, dafs das nach der unlängst im pharmaceutischen Institut zu Breslau auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Poleck durch Herrn B. Höhnel*) dargestellte Natriummetaplumbat ebenfalls mit 4 Mol. Wasser krystallisiert und sich also nach der Formel $Na_2PbO_3 + 4 H_2O$ zusammengesetzt zeigte.

b) In der Hitze und unter Druck.

Ganz verschieden von der Einwirkung, welche kaltes Wasser auf das Ca_2PbO_4 ausübt, ist die Reaktion, welche das erheblich über den Siedepunkt erhitzte, also unter mehrfachem Atmosphärendruck stehende Wasser mit dem Calciumplumbat hervorbringt. Das Ca_2PbO_4 nimmt zwar unter diesen Bedingungen ebenfalls Wasser

*) Archiv d. Pharmacie, Bd. 232, Seite 223—225.

auf, nämlich so viel, als der Zusammensetzung $Ca_2PbO_4 + 2H_2O$ entspricht, doch ist hier die Anlagerung des Wassers mit einer Spaltung des Moleküls der Verbindung verbunden, unter Bildung eines komplizierteren Produkts.

Ich verfuhr in der Weise, daſs ich reines, trocknes Calciumplumbat (97 Proz.) in einer silbernen Büchse, deren Deckel fest zu verschrauben ging, mit etwas destilliertem Wasser zu dünnem Brei anrührte und alsdann in dem verschlossenen Gefäſse innerhalb eines Digestors erhitzte, bis die Temperatur von 150° C. erreicht war Nach dem Erkalten wurde der zu einem steifen Teige veränderte Inhalt mit einem dicken Glasstabe sorgfältig durchgerührt, um alle etwa vorhandenen Klümpchen zu verteilen und zu zerdrücken und alsdann noch ein zweites Mal bis auf 150° C. erhitzt.

Hierauf wurde der gesamte Inhalt der Büchse in ihr selbst bei lose aufgesetztem Deckel durch Erhitzen im Trockenschrank bei circa 110° C vom mechanisch beigemengten Wasser befreit, sodaſs bei dieser Art des Trocknens eine Anziehung von Kohlensäure ausgeschlossen war.

Das Produkt stellte ein im Vergleich zum Ausgangsmaterial sehr voluminöses lockeres Pulver von schmutzig gelber Farbe, mit einem Stich ins Grünliche, dar. Mit Wasser angerührt reagierte es sehr stark alkalisch und zeigte unter dem Mikroskop betrachtet kein einheitliches Aussehen.

Ich beobachtete in einer Grundmasse gefärbter Körper von äuſserster Feinheit hier und da gröſsere farblose Gebilde. Dieselben zeigten krystallinischen Charakter, waren aber ohne Einfluſs auf das polarisierte Licht, indem sie zwischen gekreuzten Nikols dunkel blieben.

Die Wasserbestimmung wurde auch hier durch gelindes Glühen in bedecktem Tiegel und Wägen des erkalteten Rückstandes ausgeführt.

	Gefunden	Berechnet für $Ca_2PbO_4 + 2H_2O$
Prozente Wasser	10,06	10,2

Eigentümlich ist das Verhalten des Produkts gegen Säuren.

Wenn man letztere in der Kälte und nicht zu starker Konzentration anwendet, so bewirken sie nämlich nicht, wie man erwarten sollte, die Abscheidung von braunem Bleisuperoxyd, sondern führen zunächst nur zur Bildung eines gelben Körpers, welcher erst all-

mählig dunklere Töne annimmt und durch Gelbbraun, Braun endlich in Schwarz übergeht, was zuweilen erst nach langem Stehen der Fall ist. Am langsamsten wirkt verdünnte Essigsäure ein, und bediente ich mich deshalb derselben zur Ermittelung der Natur und Zusammensetzung des gelben Produkts. Kocht man freilich den durch Hydrolyse bei 150° C erhaltenen schmutzig gelben Körper mit verdünnter Essigsäure, so geht er fast augenblicklich in Schwarz bezw. Grauschwarz über.

Es sei darauf hingewiesen, daſs im Gegensatz hierzu das nicht mit Wasser behandelte Calciumplumbat, sowie auch die auf kaltem Wege erhaltene Verbindung $Ca_2 PbO_4 + 4 H_2 O$ von allen Säuren, selbst verdünnter Essigsäure rasch und bereits in der Kälte zersetzt wird, und daſs das hierbei abgeschiedene Bleisuperoxyd stets nur eine braune, niemals aber eine schwarze Farbe zeigt.

Es liegt daher in dem in der Hitze erhaltenen Produkt eine wesentlich andere Verbindung vor, als sie das Ausgangsmaterial darstellt. Die hier angeführten Thatsachen und die Resultate der weiter unten mitgetheilten Analysen führen zu dem Ergebnis, daſs das $Ca_2 Pb O_4$ durch Hydrolyse bei 150° C gespalten wird in freies Calciumhydrat und eine neue Verbindung von der Zusammensetzung $H_2 Ca Pb_2 O_6$ gemäſs der Gleichung:

$$2 Ca_2 Pb O_4 + 4 H_2 O = 3 Ca (OH)_2 + H_2 Ca Pb_2 O_6$$

Der neue Körper $H_2 Ca Pb_2 O_6$ ist eine verhältnismäſsig stabile Verbindung, welche das Calcium hartnäckig gebunden hält, und es daher in der Kälte nur schwer und ganz allmählich an Säuren abtritt, in welchem Falle der Körper schrittweise eine dunklere Färbung annimmt. Aber auch der nach dreitägigem Stehen mit einem Ueberschuſs 8 prozentiger Salpetersäure erhaltene schwarzgefärbte Niederschlag enthielt z. B. trotz sorgsamen Auswaschens noch 0,69 Proz. Ca O (Versuch 6). Das wasserhaltige Calciumsalz ist meines Erachtens als das saure Salz einer Dibleisäure $H_4 Pb_2 O_6$ aufzufassen, welches unter weiterer Wasser- und Kalkabspaltung noch höhere Kondensationsprodukte zu liefern vermag.

Experimenteller Teil.

Es war zunächst zu untersuchen, ob das Produkt der in der Hitze bewirkten Hydrolyse in der That Calciumhydrat enthielt und nicht etwa nach der Formel

$$Pb\begin{cases}OH\\ O\,Ca\,OH\\ OH\\ O\,Ca\,OH\end{cases}$$

zusammengesetzt war.

Gegen letztere Auffassung spricht zunächst die Ungleichmäſsigkeit des Präparates, wie sie die mikroskopische Besichtigung ergab, mehr aber noch der Umstand, daſs bereits reines Wasser das berechnete Quantum Calciumhydrat zu entziehen vermag.

Versuch 1.

Eine abgewogene Quantität des Präparats wurde mehrmals mit kohlensäurefreiem destillierten Wasser bei Abschluſs der Luft bezw ihrer Kohlensäure ausgezogen, solange als das Waschwasser noch alkalisch reagierte. Der verbliebene Rest wurde auf tariertem Filter gesammelt, bei 105 ^{0} C getrocknet und gewogen: der Körper blieb bei dieser Behandlung von Anfang an bis nach dem Trocknen von gelblicher Farbe.

Von 1,1894 g Substanz blieben zurück 0,8516

Mithin betrug der ausgewaschene Teil 0,3378 g.

Gefunden also Prozente des Verlustes 28,4.

Berechnet (für die Umsetzung

$2\,Ca_2\,Pb\,O_4 + 2\,H_2\,O = H_2\,Ca\,Pb_2\,O_6 + 3\,Ca\,(OH)_2)$ 28.7 Proz.

Mit dem auf dem Filter verbliebenen Körper wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt und zwar durch Erhitzen desselben in einem Strome trockner und kohlensäurefreier Luft, Aufsaugen des ausgetretenen Wassers im Chlorcalciumrohr und Wägen der Gewichtszunahme des letzteren.

0,7965 g Substanz gaben 0,0275 g Wasser.

Gefunden Prozente Wasser 3,45.

Berechnet für den Körper $H_2\,Ca\,Pb_2\,O_6$ 3,2 Proz.

Bei der Erhitzung des schmutzig gelben Präparats im Glührohr wurde, wie auch in allen folgenden analogen Fällen, die Beobachtung gemacht, daſs der Körper zunächst Wasser abspaltete, sich alsdann tiefdunkel färbte, welche Erscheinung jedenfalls auf einer Abspaltung von Bleisuperoxyd beruht, und daſs er erst am Schluſs nach Entwickelung von freiem Sauerstoff wieder heller wurde. Die Farbe des geglühten Präparats war nach dem Erkalten blaſsleberbraun.

Versuch 2.

Hier wurde das Präparat mit circa einprozentiger Essigsäure im Ueberschuſs behandelt und nur 20 Minuten mit derselben in Berührung gelassen.

2,0662 g Substanz verloren hierbei 0,6241 g.

Gefunden also Prozente des Verlustes . . . . 30,2 *)
Berechnet für reines Präparat 28,7
Berechnet unter Berücksichtigung der erforderlichen Korrektur *) 30,8

Die Wasserbestimmung des bei 105—110° C. getrockneten Rückstandes ergab von 0,5848 g Substanz 0,0181; Glührückstand verblieb 0,5380, demnach wurden beim Glühen auſser Wasser noch 0,0287 g Sauerstoff abgetreten.

	Analyse I	Analyse II
Gefunden also Prozente Wasser .	3,09	7,90
„ „ „ Sauerstoff	4,9	

Berechnet für die Umschlagsgleichung:

$$2 (H_2 Ca Pb_2 O_6) = 2 H_2O + 3 O + Ca_2 Pb O_4 + 3 Pb O$$

Prozente Wasser . . 3,2
„ Sauerstoff . 4,3

Es verläuft daher in der That der Prozeſs beim Glühen der Verbindung $H_2 Ca Pb_2 O_6$ nach obiger Gleichung, was auch noch dadurch bestätigt werden konnte, daſs der Glührückstand, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, braunes Bleisuperoxyd abschied, dessen Menge, auf tariertem Filter gesammelt, gewaschen und gewogen, der angeführten Gleichung entsprach.

0,5848 g ergaben 0,1224 g $Pb O_2$

Gefunden also Prozente Bleisuperoxyd . . . 20,9
Berechnet „ „ . . . 21,5

Es zeigt sich also, daſs das Blei nur soweit, als es Gelegenheit hat, Calcium anzutreffen, beim Glühen in Bleisuperoxyd verwandelt werden kann.

Versuch 3.

Ich verfuhr in ähnlicher Weise wie bei Versuch 2. Nur wurde hier lediglich der Verlust bestimmt, welcher durch ca. 1½ prozentige Essigsäure bei einer Einwirkungsdauer von ca. 45 Minuten resultierte.

0,5645 g Substanz ergaben 0,1834 g Verlust.

Gefunden also Prozente Verlust 32,4
Berechnet unter Berücksichtigung der Korrektur (nach Anmerkung) 30,8

---

*) Anmerkung: Der sich aus der Analyse ergebende Verlust muſs sich hier wie in allen folgenden Fällen, in denen Säuren angewendet wurden, gröſser stellen, als in dem Versuch 1, da das Ausgangsmaterial nur 97 Proz. $Ca_2 Pb O_4$ und auſserdem 3 Proz. $Pb O + Ca O$ enthielt, welche natürlich leicht von der Säure gelöst werden. Es berechnet sich daher der Verlust unter Vernachlässigung des auch noch den Oxyden Pb O u. Ca O zukommenden, geringfügigen Hydratwassers auf $(28{,}7 \times 0{,}97) + 3 = 30{,}8$.

Der Verlust ist also gröfser als in Versuch 2; die Farbe des ausgewaschenen Präparats war hellbraun.

Versuch 4.

Hier wurde das Präparat nach dem Anreiben mit Wasser kurze Zeit mit ca. 8prozentiger Salpetersäure maceriert, bis sich eben Dunkelfärbung (dunkelbraungelb) einzustellen begann. Es wurde alsdann rasch abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

0,6024 g Substanz verloren hierbei 0,1978 g.

Gefunden also Prozente Verlust 34,2

Berechnet unter Berücksichtigung der Korrektur (nach Anmerkung) 30,8

0,3467 g des trockenen Körpers verloren beim Glühen im Luftstrome 0,008 g Wasser und 0,0172 g Sauerstoff

Der Glührückstand ergab, mit Salpetersäure behandelt, 0,0637 g PbO_2.

Gefunden also Prozente	Wasser . . .	2,3
„ „ „	Sauerstoff . .	5,35
„ „ „	Bleisuperoxyd .	18,3

Versuch 5.

Um zu zeigen, wie verschieden sich das gewöhnliche Calciumplumbat Ca_2PbO_4 und das unter Druck in der Hitze hydratisierte $(Ca_2PbO_4 + 2H_2O)$, enthaltend den Körper $H_2CaPb_2O_6$ gegen Säuren verhalten, wurde von jedem der Präparate eine Probe nach dem Anreiben mit wenig Wasser mit einem Ueberschufs 10proz. Salpetersäure angerührt und 10 Minuten damit in der Kälte stehen gelassen.

A. Gewöhnliches Calciumorthoplumbat (Ca_2PbO_4).

0,8561 g Substanz erlitten einen Verlust von 0,2765 g.

Gefunden also Prozente Verlust . . . . 32,3 *)

Berechnet für die Formel Ca_2PbO_4 auf wasserfreis PbO_2 33,9

Der hier erhaltene Niederschlag besafs ganz die dem Bleisuperoxyd zukommende dunkelchokoladenbraune Farbe, änderte dieselbe auch nicht beim Trocknen bei 110° C. Vom Trockenrückstand gaben 0,5232 g 0,0079 g Wasser und 0,0335 g Sauerstoff.

Gefunden also Prozente	Wasser	1,5
„ „ „	Sauerstoff	6,4.

Berechnet für reines, d. h. wasserfreies Bleisuperoxyd Prozente Sauerstoff 6,6.

Der Glührückstand besafs nach stärkerem Glühen eine rein gelbe Farbe, löste sich klar in verdünnter Salpetersäure, ohne braune Flocken von PbO_2 abzuscheiden. Er enthielt demnach kein Calcium mehr wie

*) Rechnet man hier den wenige Zeilen später erwähnten, im Bleisuperoxyd gefundenen Wassergehalt von 1,5 Proz. hinzu, so erhöht sich der Betrag des Verlustes, entsprechend der Berechnung auf 33,8 Proz.

auch noch durch das Fehlen jeder Flammenfärbung bei der mit der sauren Lösung ausgeführten Platindrahtprobe konstatiert wurde.

Die in diesem Versuche abgeschiedene braune Verbindung bestand somit aus reinem Bleisuperoxyd.

B. Durch Hydrolyse gespaltenes Präparat.

0,5577 g Substanz erlitten einen Verlust von 0,1897 g.

Gefunden also Verlust in Prozenten 34,3

Berechnet für den Körper $H_2CaPb_2O_6$ unter Berücksichtigung der Korrektur (nach Anmerk. 1 Seite 382) 30,8

Berechnet für den Körper $H_2CaPb_3O_8$ unter Berücksichtigung der Korrektur 33,9

Das Produkt der Einwirkung der Salpetersäure war ein graubrauner, fast aschfarbener Körper, welcher nach dem Trocknen bei 110° C. etwas heller (braun) gefärbt erschien.

Der Trockenrückstand ergab beim Glühen von 0,3210 g Substanz 0,0088 g Wasser auf 0,0171 g Sauerstoff.

Mit verdünnter Salpetersäure behandelt ergab der Glührückstand 0,0445 g PbO_2, woraus sich ein Gehalt von 0,0236 CaO berechnet.

Gefunden also Prozent Wasser	2,74
„ „ „ Sauerstoff	5,3
„ „ „ CaO	7,3

Berechnet für die Formel $CaPb_3O_7 + H_2O$:

Prozente Wasser	2,27
„ Sauerstoff	5,00
„ CaO	7,14

Aus diesen Ziffern dürfte hervorgehen, dafs in dem vorliegenden Körper das Calciumsalz einer Tribleisäure $H_4Pb_3O_8$ ermittelt wurde.

Es sei bemerkt, dafs das Resultat dieses Versuches ziemlich mit dem des Versuches 4 übereinstimmt, nur ist dort der aus dem abgeschiedenen Bleisuperoxyd berechnete Kalkgehalt etwas zu hoch.

Versuch 6.

Um zu sehen, wie weit die Zersetzung des gelben hydrolysierten Calciumplumbats in der Kälte gehen kann, wurde dasselbe mit einem Ueberschufs 10proz. Salpetersäure 3 Tage lang unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der Niederschlag war alsdann in feuchtem Zustande **tiefschwarz**, zeigte aber nach dem Trocknen bei 110° C. eine mehr bräunliche Farbe.

1,7303 g Substanz erlitten hierbei einen Verlust von 0,6998
Gefunden also Prozente Verlust 40,4

Vom Trockenrückstand gaben 0,6567 g Substanz 0,0066 g Wasser, ferner 0,0431 g Sauerstoff und 0,0126 g PbO_2, im Filtrat wurden auf

gewichtsanalytischem Wege durch Ueberführung ins Oxalat u. s. w. 0,0042 g Ca O ermittelt.

Gefunden also in Prozenten Wasser 1,00
" " " " Sauerstoff 6,50
" " " " Calciumoxyd 0,69
(aus dem $Pb O_2$ ermittelt 0,89).

Es zeigt sich also, dafs selbst nach tagelangem Stehen des hydrolysierten, bezw. kondensierten Präparats mit überschüssiger Salpetersäure noch nicht alles Calcium entfernt worden war, während das gewöhnliche Calciumplumbat ($Ca_2 Pb O_4$) bereits nach 10 Minuten (Versuch 4 A) alles Ca abgetreten hatte.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergiebt es sich, dafs durch die Einwirkung von Wasser auf $Ca_2 Pb O_4$ zwei verschiedene Produkte entstehen, je nachdem, ob man in der Kälte oder in der Hitze arbeitet.

In ersterem Falle resultiert das krystallinische Präparat $Ca_2 Pb O_4 + 4 H_2 O$; in der Hitze dagegen findet eine Hydrolyse und Spaltung der Verbindung statt, verbunden mit einer Kondensation, als deren Produkt der neue Körper $H_2 Ca Pb_2 O_6$ entsteht. In Bezug auf ihr Verhalten gegen Säuren sind das gewöhnliche Calciumorthoplumbat $Ca_2 Pb O_4$ und das wasserhaltige $Ca_2 Pb O_4 + 4 H_2 O$ einerseits und das durch Hydrolyse entstandene Produkt

$$2 Ca_2 Pb O_4 + 4 H_2 O$$

andererseits, ein Gemenge von Calciumhydrat und dem Körper $H_2 Ca Pb_2 O_6$, wesentlich von einander unterschieden.

Erstere beiden Körper wurden durch Säuren sofort in braunes (wasserhaltiges) $Pb O_2$ zerlegt, aus letzterem entsteht dagegen zunächst unter Beseitigung des blos beigemischten $(Ca (OH)_2$ die gelbe Verbindung $H_2 Ca Pb_2 O_6$ in reinem Zustande.

Dafs in der That das $Ca (OH)_2$ nur beigemischt ist, die Verbindung $H_2 Ca Pb_2 O_6$ also das direkte Produkt der in der Hitze ausgeführten Hydrolyse ist, ergiebt auch der Umstand, dafs bereits kohlensäurefreies destilliertes Wasser alles $Ca (OH)_2$ auszuziehen vermag (Versuch 1).

Bei längerer Einwirkung von Säuren wird aber auch die Verbindung $H_2 Ca Pb_2 O_6$ zerlegt; indessen wird nur schrittweise, je nach der Länge der Einwirkung und der Konzentration der Säure.

das Calcium entzogen, weshalb dann auch der Gesammtverlust wie der Gehalt an disponiblem Sauerstoff bezw. $Pb\,O_2$ steigt, umgekehrt aber der an Ca und H_2O fällt, wie folgende Zahlen zeigen:

Versuche:	2.	3.	4.	5B.	6.
Gesamtverluste:	30,2	32,4	34,2	34,3	40,4
disponibler Sauerstoff	4,9	—	5,35	5,3	6,5
Wassergehalt	3,09	—	2,3	2,74(?)	1,0

Die schrittweise Zersetzung ist äufserlich an der Zunahme der Färbung zu verfolgen, welche von Gelb durch Graubraun bis zu tiefem Schwarz vor sich geht. Am mildesten wirkt Essigsäure, doch führt auch diese Säure schliefslich zur Bildung eines rein schwarzen Körpers.

Da nun auch nach längerem Stehen mit kalter Salpetersäure der Kalkgehalt nicht vollständig herausgezogen wird, andererseits das gewöhnliche $Ca_2\,Pb\,O_4$ seinen Kalkgehalt ziemlich rasch und vollständig verliert, so mufs man annehmen, dafs die aus dem Ausgangsprodukt $H_2\,Ca\,Pb_2\,O_6$ unter Abspaltung von Wasser und Calciumoxyd entstehenden Produkte nichts anderes als Salze von Polybleisäuren sind.

Der Körper $H_2\,Ca\,Pb_2\,O_6$ ist daher selbst als das saure Calciumsalz einer Dibleisäure $H_4\,Pb_2\,O_6$ aufzufassen, etwa entsprechend beistehender Konstitution:

```
          OH
   Pb<———O
  /   \      \
 O     O      
  \     /    /
   Pb/——O/  Ca
      \
       OH
```

Er kann daher nicht als blofses saures Calciumorthoplumbat gelten. Denn gegen den Charakter als saures Monoplumbat spricht der Umstand, dafs die Verbindung aufser Wasser successive Calcium verliert, und dafs man aus gewöhnlichem krystallischen $Ca_2\,Pb\,O_4 + 4\,H_2O$ auch bei vorsichtigem Zusatz von Säuren und bei noch so langem Stehen mit viel Wasser in der Kälte diese Verbindung nicht erhält. Höchstens resultiert dabei ein braunes, $Pb\,O_2$ enthaltendes Endprodukt

Aufser dem Calciumdiplumbat ist auch noch das Calcium triplumbat $H_2\,Ca\,Pb_3\,O_8$ (Versuch 5B) dargestellt worden. Es dürfte somit die Existenz einer Di- und Tribleisäure, zunächst wenigstens

in ihren Calciumsalzen nachgewiesen sein. Andere Polyplumbate konnten bisher nicht gefaſst werden, doch erscheint ihre Existenz wahrscheinlich, wenn es auch in der Natur der Sache liegt, daſs ihre Isolierung bei dem successiven Uebergange dieser Körper ineinander groſse Schwierigkeiten machen wird und auf dem bisher von mir eingeschlagenen Wege mehr Sache des Zufalls ist.

Für die Existenz von Polyplumbaten spricht auch noch der Umstand, daſs sämmtliche vorstehend analysierten Verbindungen, in trockenem Zustande gelb, hellbraun bis braun, sich beim Erhitzen von einem gewissen Temperaturgrade an plötzlich tief dunkel färben, indem sie dann offenbar, ehe der disponible Sauerstoff abgetreten wird, reines $Pb O_2$ abscheiden; erst bei höherer Temperatur wird auch letzteres zerlegt.

Läge in obigen Verbindungen nur eine Mischung von Plumbat mit Bleisuperoxyd vor, so würden sie schon bei gewöhnlicher Temperatur dunkel gefärbt erscheinen und auſserdem auch beim Erhitzen die Farbe nicht wesentlich bis zum Zeitpunkt der Sauerstoffabgabe ändern.

Zum Schlusse sei darauf hingewiesen, daſs ja auch bei den verwandten Elementen Silicium und Zinn Salze von Polysäuren konstatiert worden sind. Es bietet somit der Nachweis der Existenz von Polybleisäuren eine weitere Bestätigung der Zugehörigkeit des Bleis in seiner höchsten Oxydationsstufe zur Gruppe der vierwerthigen Elemente, bezw. zur Gruppe des Kohlenstoffes oder Siliciums.

Mitteilung aus dem chem.-pharmac. Laboratorium der Herzogl. technisch. Hochschule in Braunschweig.

Beiträge zur Verunreinigung und Selbstreinigung von Fluſsläufen.

I.

Ueber die Veränderung, welche das Wasser der Oker und Aller durch die Abwässer der Chlorkaliumfabrik der Gewerkschaft Thiederhall erleidet.

Von H. Beckurts.

I. Einleitung.

Auf der Feldmark Thiede bei Braunschweig ist durch die Gewerkschaft Thiederhall vor einigen Jahren ein mächtiges Kalisalz-

lager erbohrt worden. Das Abteufen eines Schachtes begann im Jahre 1885 und wurde 1891 beendet. Der Schacht ist 300 m tief und steht von 176 m ab im Kalisalzlager. Die jährliche Förderung beträgt mehr als 1 Million Centner Kalisalze. — Während ein Teil der gewonnenen Kalisalze direkt als Düngemittel Verwendung findet und nur gemahlen zu werden braucht, mufs der geförderte Karnallit verarbeitet werden. Karnallit enthält neben ca. 16 Proz. Chlorkalium noch Chlormagnesium, welches bei der Verarbeitung desselben in Lösung als sogenannte Endlauge abfällt. Die Verarbeitung des Karnallits ist deshalb nur dort möglich, wo man die in grofser Menge sich ergebende Endlauge beseitigen kann. Eine vorteilhafte Verwertung eines Kalisalzlagers setzt aber bei der grofsen Menge des gewonnenen Karnallits und der Bedeutung des Chlorkaliums das Vorhandensein und den Betrieb einer Chlorkaliumfabrik voraus. Eine solche ist denn auch in unmittelbarer Nähe des Kalibergwerks im Jahre 1891 errichtet worden, nachdem der Gewerkschaft Thiederhall das Recht zur Ableitung der Abwässer jener Chlorkaliumfabrik in die Oker unterhalb Braunschweig verliehen worden ist. Dabei ist zur Bedingung gemacht, dafs die Chlorkaliumfabrik täglich nicht mehr als 816 Centner (1 Centner = 100 Pfund) Chlormagnesium und 125 Centner sonstiger Salze (Chlorkalium, Chlornatrium, Magnesiumsulfat) der zur Ocker gehenden Leitung zuführen, also nicht mehr als 5000 Centner Rohsalz (Karnallit) verarbeiten soll, ferner dafs die Endlaugen derart abzulassen seien, dafs dieselben zu allen Stunden des Tages wie der Nacht in gleichen Quantitäten der Oker zugeführt werden. Das Leitungsrohr an der Einflufsstelle in die Oker sollte ferner so gelegt und eingerichtet werden, dafs die zugelassenen Chlormagnesiumlaugen sich möglichst rasch mit der ganzen Masse des Okerwassers zu gleichförmiger Verdünnung mischen. Der Landespolizeibehörde ist ferner das Recht vorbehalten, bei einem Wasserstand der Oker von weniger als 1,25 Sekunden-Kubikmeter eine Beschränkung des nachgelassenen Maximalquantums abzuführender Endlauge auf das nach ihrer Ansicht dann zulässige Mafs einzuschränken, bei einem Wasserstande von weniger als einem Sekunden-Kubikmeter die Ablassung von Endlaugen zur Oker gänzlich zu verbieten.

Die Laugen werden auf dem Fabrikhofe zu Thiede in grofsen

Klärbassins gesammelt und in diesem geklärten Zustande in die zur Oker führenden Leitung gepumpt.

Die Gewerkschaft Thiederhall, welche gleich allen anderen bislang Karnallit fördernden Gesellschaften dem bekannten Chlorkaliumsyndikat angehört, ist an der Produktion von Chlorkalium in Deutschland mit ungefähr 6 Proz. des zu verarbeitenden Karnallits beteiligt. Die Durchschnittsförderung an Karnallit betrug in den letzten Jahren 56 000 Centner, so dafs also die der Gewerkschaft Thiederhall gehörigen in Thiede belegene Chlorkaliumfabrik täglich durchschnittlich 3400 Centner Karnallit verarbeiten würde, d. i. eine Menge, welche nicht unwesentlich hinter derjenigen zurücksteht, welche zu verarbeiten ihr die ertheilte Konzession gestattet.

Um nun die Veränderungen beurteilen zu können, welche die Endlaugen der Thieder Chlorkaliumfabrik auf die Zusammensetzung des Oker- und Allerwassers ausüben werden, ist zunächst notwendig festzustellen, welche Mengen von Salzen mit diesen Effluvien der Oker zugeführt werden, und die Zusammensetzung des Oker- und Allerwassers, ferner die Wassermengen, welche Oker und Aller führen, kennen zu lernen.

II. Qualität und Quantität der in den Endlaugen der Thiederhaller Chlorkaliumfabrik enthaltenen Salze.

Wie schon erwähnt, besteht die Hauptaufgabe der chemischen Fabrik zu Thiede in der Ausscheidung des etwa 16 Proz. betragenden Gehaltes an Chlorkalium aus dem rohen Karnallit. Die hierbei sich ergebenden Löserückstände werden bei der Fabrik auf Halden gelagert und die resultierende Chlormagnesiumlauge „die sogenannte Endlauge" in der vorher beschriebenen Art und Weise durch eine eiserne Rohrleitung der Oker zugeführt.

Als wesentliche Bestandteile enthält diese Endlauge Chlormagnesium neben geringeren Mengen von schwefelsaurem Magnesium, Brommagnesium, Chlorkalium und Chlornatrium.

1. l Endlauge enthält durchschnittlich:

Chlormagnesium	40,2
Chlornatrium	1,4
Chlorkalium	0,80
schwefelsaures Magnesium . .	3,10
Brommagnesium	0,410

Diese Bestandteile der Endlauge sind lauter solche Salze, welche in geringen Mengen in allen Brunnen- und Quellwässern vorkommen, so dafs bei ihrer Einführung in einen Flufslauf in der Regel die Mineralbestandteile desselben nicht qualitativ, sondern nur quantitativ verändert werden.

Die Chlorkaliumfabrik zu Thiede verarbeitete im Jahre 1892 durchschnittlich werktäglich 3444 Pfundcentner Karnallit auf Chlorkalium und nahm von der Gewinnung der in den Endlaugen noch enthaltenen Salze bezw. deren Verarbeitung Abstand.

Bei der von der genannten Fabrik befolgten Art und Weise der Verarbeitung ergeben sich für 10 000 Centner Rohkarnallit im Durchschnitt:

2001,64	Centner	Chlormagnesium
86,00	Centner	Chlornatrium
82,00	Centner	Chlorkalium
220,60	Centner	Magnesiumsulfat
2392,24	Centner	Salze

insgesammt, deren etwa 40proz. Lösung als Endlauge die Fabrik verläfst.

Bei Verarbeitung von 4000 Centnern (zur Verarbeitung kamen 1892 nur 3444 Centner) pro Nacht und Tag wird die Chlorkaliumfabrik zu Thiede täglich

800 656	Centner	Chlormagnesium
34 400	Centner	Chlornatrium
32 800	Centner	Chlorkalium
89 040	Centner	Magnesiumsulfat
956 896	Centner	feste Salze

insgesamt der Oker zuführen.

Darnach werden bei gleichmäfsig Tag und Nacht festgesetzten Betriebe in der Sekunde in die Oker geleitet:

Chlormagnesium . . .	0,463 kg
Chlornatrium	0,020 kg
Chlorkalium	0,019 kg
Magnesiumsulfat . . .	0,052 kg
zusammen	0,554 kg

Aus diesen Zahlen berechnen sich die Mengen des die Fabrik innerhalb 24 Stunden verlassenden Chlors, der Magnesia und Schwefelsäure, sowie die dem Gehalte an Magnesia entsprechende Härte in folgender Weise:

Bei Verarbeitung von 4000 Centnern Rohsalz:

Chlor . . .	634,62 Centner
Magnesia . .	366,80 „
Schwefelsäure	59,36 „
Härte . . .	513,52 „

In der Sekunde würden somit die folgenden Mengen Chlor, Magnesia, Schwefelsäure und Härte ausgedrückt in Kilogrammen der Oker zugeführt:

Chlor . . .	0,3672
Magnesia . .	0,2124
Schwefelsäure	0,3440
Härte . . .	0,2972

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 57,7.

III. Lauf, Ufer, Flussbett, Tiefe und Wasserführung der Oker.

Die am Bruchberge im Harze entspringende Oker nimmt aufser den kleineren Bergbächen, welche vom Bruchberge herabkommen, die folgenden Zuflüsse auf: Radau, Wedde, Ecker, Jlse, Wanne, Altenau, Brückenbach, Thiedebach und Schunter. Während der Lauf des Okerflusses im Harzgebirge und im Vorharze verhältnismäfsig gradlinig ist, zeigen sich schon von Börfsum ab mannigfache Krümmungen und Schlängelungen, die sich namentlich unterhalb Braunschweig zu sehr starken Biegungen ausbilden, so dafs bisweilen das zwischenliegende Landterrain kaum breiter, als die Oker selbst bleibt. Die Ufer der Oker sind aufserordentlich verschieden. Im Harze bilden steile, waldige und felsige Bergabhänge die engen, dicht zusammengedrängten Ufer, beim Austritt aus den Vorbergen bei Vienenburg erweitert sich das alte Okerbett bis zu grofsen Weiten, deren Ufer auch noch im späteren Verlaufe der Oker an einzelnen Orten hervortreten. In diesem weiten alten Okerbette, das nur bei gröfseren Ueberschwemmungen teilweise noch mit Wasser gefüllt ist, fliefst die Oker in ihrem jetzigen schmalen, circa 10—20 m breiten Bette hin.

Das Flufsbett zeigt auch grofse Verschiedenheiten. Im Harze und noch bis unterhalb Vienenburg hin ist es felsig, dann wechselt der Untergrund zwischen sandigem und schlammigem Boden, namentlich unterhalb Wolfenbüttel und Braunschweig ist der Grund

stark muddig und schmutzig. Später in der Haide ist der Untergrund sandig.

Die Tiefe wechselt sehr, am flachsten ist die Oker im Harze und an dem sogenannten Steinfelde unterhalb Vienenburg — bei gewöhnlichem Wasserstande ca. $1/2$ m — ; in der Ebene schwanken die Tiefen durchschnittlich zwischen 1 bis 3 m, abgesehen von einigen tieferen sogenannten „Kulken".

Die Wassermenge der Oker ist sehr grofsen Schwankungen unterworfen, sie ist in regelmäfsigen Zwischenräumen nur bei Braunschweig gemessen. Die täglichen Messungen des Herrn Oberingenieurs Mitgau zu Braunschweig haben vom August 1890 bis Ende August 1893 für die einzelnen Monate folgende durchschnittlich, gröfste und geringste Wassermengen in Sekunden-Kubikmetern pro Tag ergeben.

	Durchschnittl. Wassermenge	Gröfste Wassermenge	Geringste Wassermenge
1890			
August	3,734	5,45	0,86
September	3,10	5,56	1,35
Oktober	4,61	11,47	1,07
November	12,003	56,71	3,76
Dezember	4,829	9,96	1,57
1891			
Januar	6,973	25,22	1,70
Februar	9,24	14,72	4,26
März	23,774	52,66	6,71
April	32,985	70,24	9,69
Mai	15,746	38,75	5,99
Juni	24,29	56,55	3,91
Juli	17,61	39,46	10,38
August	7,87	14,23	5,15
September	4,892	7,08	2,26
Oktober	3,89	6,38	2,44
November	3,97	5,53	2,49
Dezember	11,108	20,95	4,14
1892			
Januar	8,618	44,50	2,55
Februar	24,069	70,31	10,12
März	10,287	26,27	1,80
April	17,065	21,37	6,35
Mai	5,466	9,74	2,57
Juni	3,80	8,27	1,26

	Durchschnittl. Wassermenge	Gröſste Wassermenge	Geringste Wassermenge
1892			
Juli	2,009	3,36	0,37
August	1,605	2,72	0,73
September	1,920	2,719	1,238
Oktober	2,514	4,174	0,996
November	2,656	4,25	0,90
Dezember	4,355	11,35	0,27 (?)
1893			
Januar	2,25	3,86	1,64
Februar	17,63	28,66	5,40
März	15,62	25,12	7,13
April	6,9	10,73	3,11
Mai	3,8	9,05	2,04
Juni	2,3	3,19	0,70
Juli	—	4,06	0,26 (?)
August	2,4	6,32	0,99

Die jedenfalls sehr starken Wechseln unterworfene Wassergeschwindigkeit der Oker betrug unterhalb Braunschweig bei 1,9 cbm Wasserzuſluſs pr. Sekunde 15 cm in der Sekunde.

IV. Beschaffenheit des Wassers der Oker und Aller.

Die Qualität des Wassers der Oker wird beeinfluſst durch die Abgänge des menschlichen Haushalts, welche von den anliegenden Ortschaften zugeführt werden, und durch die industriellen Etablissements, welche ihre Abwässer der Oker und deren Zuflüsse übergeben, Doch sind es von industriellen Etablissements nur die zahlreichen in die Oker und deren Zuflüsse entwässernden Zuckerfabriken, welche nur in den Wintermonaten arbeiten, sowie die Chlorkaliumfabrik zu Thiede, die nennenswerte Mengen organischer und anorganischer Verbindungen der Oker zuführen. Für die diese Arbeit verfolgenden Ziele kommt nur die Zusammensetzung des Okerwassers oberhalb der Stelle in Betracht, an welcher die Inmission der Abwässer der Thieder Chlorkaliumfabrik stattfindet.

Es liegen von mir ausgeführte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Oker- und Allerwassers aus den Jahren 1887, 1891, 1892 und 1893 vor. Die jedesmal am rechten und linken Ufer geschöpften Wasserproben ergaben die gleiche Menge Rückstand und wurden für die eigentlichen Analysen stets gemischt.

I.

Okerwasser oberhalb Braunschweig im Juni 1887.

In 1 l waren vorhanden:

Kalk (Ca O)	0,0805
Magnesia (Mg O)	0,00635
Schwefelsäure (SO^3)	0,06523
Chlor	0,03700
Kieselsäure (SiO^2)	0,01170
Thonerde	0,00637
Eisenoxydul	0,00585
Chloralkalien	0,027550

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 17,3 ; oder die Bestandteile zu Verbindungen geordnet:

Calciumcarbonat	0,044870
Magnesiumcarbonat	0,000588
Calciumsulfat	0,110890
Chlorcalcium	0,018878
Chlormagnesium	0,014410
Kieselsäure	0,011700
Thonerde	0,006370
Eisencarbonat	0,009430
Chloralkalien	0,027550
Zusammen =	0,244699

Die Oxydierbarkeit entsprach 0,007232 g Kaliumpermanganat; Ammoniak und Salpetrige Säure waren nicht vorhanden.

Die Härte entsprach 8,95 deutschen Härtegraden.

Okerwasser unterhalb Braunschweig*) im Juni 1887.

In 1 l waren vorhanden:

Kalk (Ca O)	0,08010
Magnesia (Mg O)	0,00670
Schwefelsäure (SO^3)	0,07060
Chlor	0,03600
Kieselsäure	0,01120
Thonerde	0,00462
Eisenoxydul	0,00169
Chloralkalien	0,03040

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 18,6 ; oder die Bestandteile zu Verbindungen geordnet:

Calciumcarbonat	0,041600
Magnesiumcarbonat	0,001890

*) oberhalb der Stelle, an welcher später die Abwässer in die Oker gelangten.

Eisenoxydulcarbonat .	0,002722
Calciumsulfat	0,120020
Chlorcalcium	0,014819
Chlormagnesium . . .	0,013770
Kieselsäure	0,011120
Thonerde	0,004620
Chloralkalien	0,030400
Zusammen =	0,240961

Die Oxydierbarkeit betrug 0,01446 g Kaliumpermanganat; Ammoniak und Salpetrige Säure waren vorhanden.

Die Härte entsprach 9 deutschen Härtegraden.

Okerwasser unterhalb Oelper**) im Juni 1887.

In 1 l waren vorhanden:

Kalk (Ca O)	0,08700
Magnesia (Mg O) . . .	0,00670
Schwefelsäure (SO^3) . .	0,07480
Chlor	0,03000
Kieselsäure . . . . , .	0,00970
Thonerde	0,002000
Eisenoxydul	0,00256
Chloralkalien	0,020772

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 22,0; oder die Bestandteile zu Verbindungen geordnet:

Calciumcarbonat . . .	0,048210
Magnesiumcarbonat . .	0,001638
Eisenoxydulcarbonat .	0,004320
Calciumsulfat	0,127160
Chlorcalcium	0,013150
Chlormagnesium . . .	0,014050
Kieselsäure . . . . , .	0,009700
Thonerde	0,002000
Chloralkalien	0,020772
	0,241000

Die Oxydierbarkeit betrug 0,007684 g Kaliumpermanganat; Ammoniak und Salpetrige Säure waren nicht vorhanden.

Die Härte entsprach 9,5 deutschen Härtegraden.

Okerwasser zwischen Walle und Grofs-Schwülper nach Einflufs der Schunter[1]) im Juni 1887.

In 1 Liter waren vorhanden:

Kalk (Ca O)	0,1275
Magnesia (Mg O) . . .	0,02162

**) 7 Kil. im Laufe der Oker unterhalb Braunschweig.

Schwefelsäure (SO_3) . .	0,1124
Chlor	0,0415
Kieselsäure	0,00925
Thonerde	0,00400
Eisenoxydul	0,00398
Chloralkalien	0,05438

oder die Bestandteile zu Verbindungen geordnet:

Calciumcarbonat . . .	0,119320
Magnesiumcarbonat . .	0,001134
Ferrocarbonat	0,006400
Calciumsulfat	0,143300
Magnesiumsulfat . . .	0,042150
Chlormagnesium . . .	0,016688
Kieselsäure	0,009250
Thonerde	0,004000
Chloralkalien	0,05438
Zusammen =	0,396622

Die Oxydierbarkeit betrug 0,010674 g Kaliumpermanganat; Ammoniak und salpetrige Säure waren nicht vorhanden.

Die Härte betrug 15 deutsche Härtegrade.

II.

Okerwasser zwischen Oelper und Watenbüttel[2]) am 28. April 1891.

In 1 l waren vorhanden:

Kalk (Ca O)	0,08620
Magnesia (Mg O) . . .	0,00768
Schwefelsäure (SO_3) . .	0,06870
Chlor	0,03700
Thonerde und Eisenoxyd	0,00160

---

[1]) Das Schlunterwasser enthielt in 1 l:

Calciumcarbonat	0,17214
Magnesiumcarbonat . .	0,00438
Calciumsulfat	0,21710
Magnesiumsulfat . . .	0,08172
Magnesiumchlorid . . .	0,00014
Kieselsäure	0,00850
Thonerde	0,00300
Chloralkalien	0,09367
Zusammen =	0,58065

Die Oxydierbarkeit betrug 0,010674 g Kaliumpermanganat.

Die Härte entsprach 21,5 deutschen Härtegrade.

[2]) 7 Kilometer im Laufe der Oker unterhalb Braunschweig.

Kieselsäure ($Si\,O_2$) . . .	0,00550
Natrium (Na)	0,01699
Kalium (Ka)	0,00108

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 20,7 ; oder die Bestandteile zu Verbindungen geordnet:

Calciumcarbonat . . .	0,068100
Magnesiumcarbonat . .	0,015330
Calciumsulfat	0,116790
Chlormagnesium . . .	0,013100
Chlorkalium	0,002060
Chlornatrium	0,043213
Thonerde und Eisenoxyd	0,001600
Kieselsäure	0,005500
Zusammen =	0,265693

Die Härte betrug 10,4 deutsche Härtegrade.

Okerwasser zwischen Walle und Grofs-Schwülper[1] am 28. April 1891.

In 1 l waren vorhanden:

Kalk (Ca O)	0,0869
Magnesia (Mg O) . . .	0,0142
Schwefelsäure (SO_3) . .	0,0678
Chlor	0,0378
Thonerde und Eisenoxyd	0,00140
Kieselsäure	0,00310
Kalium (Ka)	0,001193
Natrium (Na)	0,01862

Verhältnis von Chlor zu Magnesia 100 : 37,5 ; oder die Bestandteile zu Verbindungen geordnet:

Calciumcarbonat	0,07053
Magnesiumcarbonat . .	0,019039
Calciumsulfat	0,115200
Chlormagnesium . . .	0,010717
Chlorkalium	0,002213
Chlornatrium	0,047360
Eisenoxyd und Thonerde	0,001400
Kieselsäure	0,003100
Zusammen =	0,269559

Die Härte betrug 10,7 deutsche Härtegrade.

---

[1] 18 Kilometer im Laufe der Oker unterhalb Braunschweig.

III.

Okerwasser unterhalb Braunschweig*) im Jahre 1892.

In 1 l waren vorhanden:

	am 9. Sept.	am 12. Sept.	am 14. Sept.
Kalk (Ca O)	0,0817	0,0808	0,0830
Magnesia (Mg O) . .	0,0096	0,0103	0,0114
Kalium (K)	0,0135	0,0158	0,0165
Natrium (Na)	0,0210	0,0204	0,0220
Schwefelsäure (SO_3) .	0,0898	0,0787	0,085
Chlor	0,0595	0,0610	0,061
Fixe Mineralsubstanzen	0,4020	0,412	0,436
Ammoniak	0,005	0,006	0,006
Härte	0,094	0,095	0,098
Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100:	16	16,8	18,6.

IV.

Allerwasser vor Celle im Juni 1887.

In 1 l waren vorhanden:

Kalk (Ca O)	0,06900
Magnesia (Mg O) . . .	0,01153
Schwefelsäure (SO_3) . .	0,06180
Chlor	0,05325
Kieselsäure ($Si O_2$) . .	0,01200
Chloralkalien	0,067991
Härte	0,080500

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 21,6

oder die Bestandteile zu Verbindungen geordnet:

Calciumcarbonat . . .	0,04821
Magnesiumcarbonat . .	0,00604
Calciumsulfat	0,10200
Magnesiumsulfat . . .	0,00270
Chlormagnesium . . .	0,01859
Kieselsäure	0,01200
Chloralkalien	0,067991
Zusammen =	0,257531

Die Härte entsprach 8,05 deutschen Härtegraden.

*) Oberhalb der Stelle, an welcher die Abwässer der Chlorkaliumfabrik Thiede in die Oker gelangen.

V.

Allerwasser vor Celle am 29. April 1891.*)

In 1 l waren verhanden:

Kalk (Ca O)	0,0851
Magnesia (MgO) . . .	0,0119
Schwefelsäure (SO_3) . .	0,060
Chlor . , ...	0,0408
Eisenoxyd u. Thonerde	0,00140
Kieselsäure ($Si O_2$) . .	0,00860
Kalium	0,000746
Natrium	0,0204

Verhältnis von Chlor zu Mg O = 100 : 29,1;

oder die Bestandteile zu Verbindungen geordnet:

Calciumcarbonat . . .	0,076900
Magnesiumcarbonat . .	0,014679
Calciumsulfat	0,102000
Chlormagnesium . . .	0,011671
Chlorkalium	0 001423
Chlornatrium	0,051800
Eisenoxyd u. Thonerde	0,001400
Kieselsäure . . , , .	0,008600
Zusammen =	0,268470

Die Härte entsprach 10 deutschen Härtegraden.

V. Rechnungsmässige Veränderung, welche das Wasser der Oker und Aller durch die Abwässer der Thieder Chlorkaliumfabrik erleiden musste.

A. Oker.

Bei Annahme einer täglichen Verarbeitung von 4000 Centner Carnallit für Tag und Nacht (die durchschnittliche tägliche Verarbeitung betrug im Jahre 1892 3444 Centner) und unter der Voraussetzung, dafs die Abwässer stets in gleicher Menge für gleiche Zeiten der Oker zugeführt werden, und dafs eine gleichmäfsige Verteilung derselben in dem Wasser der Oker stattfindet, müfsten im September 1891 und 1892 bei einer Wassermenge von 1,9 cbm pro Sekunde die folgenden Mengen von Salzen in 1 l des Okerwassers mehr enthalten gewesen sein, als das Wasser der Oker vor dem Einflufs der Endlaugen besafs;

*) Vor Inbetriebsetzung der Chlorkaliumfabrik.

Chlormagnesium . . .	0,2430 g
Chlorkalium	0,0100 „
Chlornatrium	0,01052 „
Magnesiumsulfat . .	0,02730 „
Zusammen =	0,29082 g

oder

Chlor	0,1930 g
Magnesia	0,1118 „
Härte	0,1560 „
Schwefelsäure	0,0178 „

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 57,7

In der Aller würden bei der Annahme einer gleichen Wassermenge die Zunahme des Gehaltes an Mineralsubstanzen nur die Hälfte jener Mengen betragen haben, also an:

Chlormagnesium . . .	0,12150 g
Chlorkalium	0,00500 „
Chlornatrium	0,00526 „
Magnesiumsulfat	0,01365 „
Zusammen =	0,14541 g

oder:

Chlor	0,0965 g
Magnesia	0,0559 „
Härte	0,0780 „
Schwefelsäure	0,0089 g

Dementsprechend würde im September 1891 in 1 l des Wassers der Oker zwischen Walle und Gr. Schwülper erhöht worden sein:

Der Gehalt an Chlor . . .	von	0,037723	auf	0,230723	g
„ „ „ Magnesia . .	„	0,01360	„	0,1254	„
„ „ „ Schwefelsäure	„	0,0679	„	0,0857	„
„ „ „ Mineralsalzen	„	0,269559	„	0,560379	„
Die Härte	„	0,107	„	0,263	„

Das Verhältnis von Chlor zu MgO = 100 : 54,9,

und hätte die Zunahme an Mineralbestandteilen im September 1892 die folgende sein müssen:

a) am 9 September:

für Chlor	von	0,0595	auf	0,2525	g
„ Magnesia	„	0,0096	„	0,1214	„
„ Schwefelsäure . . .	„	0,0898	„	0,1076	„
„ Mineralsalze insges.	„	0,402	„	0,6928	„
„ Härte	„	0,094	„	0,2500	„

Das Verhältnis von Cl zu MgO = 100 : 48,1

b) am 12. September:

für Chlor	von	0,0610	auf	0,2540 g
„ Magnesia	„	0,0103	„	0,1221 „
„ Schwefelsäure . . .	„	0,0787	„	0,0965 „
„ Mineralstoffe insg. .	„	0,412	„	0,7000 „
„ Härte	„	0,095	„	0,2500 „

Das Verhältnis von Cl zu MgO = 100 : 48,07

c) am 14. September:[1])

für Chlor	von	0,061	auf	0,2540 g
„ Magnesia	„	0,0114	„	0,1232 „
„ Schwefelsäure . . .	„	0,085	„	0,1028 „
„ Mineralstoffe insg. .	„	0.0436	„	0,72682 „
„ Härte	„	0,098	„	0,254 „

Das Verhältnis von Cl zu MgO = 100 : 48,5.

B. Aller.

Die Zunahme der Mineralbestandteile in dem Wasser der Aller auf Grund der im Jahre 1887 ausgeführten Untersuchung des Allerwassers berechnet, müfste betragen haben:

für Chlor von	0,05325	auf	0,14975 g
für Magnesia von . .	0,01153	„	0,06743 „
für Schwefelsäure von .	0,0618	„	0,0707 „
für Mineralsalze von .	0,25753	„	0,4029 „
für Härte von	0,0805	„	0,1585 „

Das Verhältnis von MgO = 100 : 45,3.

---

[1]) Bei diesen Berechnungen ist der Wasserzuflufs von 1,9 cbm in der Sekunde angenommen worden. In Wirklichkeit betrug der Wasserzuflufs in der Oker im September 1892 die folgenden Kubikmeter pro Sekunde:

	cbm pro Sekunde		cbm pro Sekunde		cbm pro Sekunde
1. Septbr.	1,833	11. Septbr.	1,865	21. Septbr.	2,098
2. „	2,024	12. „	1,744	22. „	2,719
3. „	1,732	13. „	1,657	23. „	2,590
4. „	2,078	14. „	2,035	24. „	2,046
5. „	1,238	15. „	1,628	25. „	2,072
6. „	1,744	16. „	1,516	26. „	1,552
7. „	2,199	17. „	1,746	27. „	2,305
8. „	1,761	18. „	2,098	28. „	1,560
9. „	2,332	19. „	1,864	29. „	1,671
10. „	2,137	20. „	2,071	30. „	1,673

VI. Chemisch nachgewiesene Veränderung des Wassers der Oker und Aller durch die Abwässer der Thieder Chlorkaliumfabrik.

Zur Ermittelung, in welchem Umfange diese rechnungsmäfsig festgestellte Veränderung des Okerwassers und Allerwassers in Wirklichkeit eintritt, wurden sowohl im September 1891, wie auch im September 1892 und im Mai-Juni 1893 Wasserproben der Oker zwischen Oelper und Watenbüttel[1]) und vor dem Dorfe Schwülper,[2]) der Aller vor ihrem Einflufs in die Stadt Celle entnommen und chemisch untersucht.

A. Oker.

1. Zwischen Oelper und Watenbüttel am 2. September 1891 (Morgens).

In 1 l wurden gefunden:

Mineralsubstanzen insges.	0,483855
Chlor	0,11360
Kalk	0,13260
Magnesia	0,03390
Härte	0,1796
Kaliumchlorid	0,0138
Natriumchlorid	0,0632
Schwefelsäure	9,0675
Kieselsäure	0,01100

oder die Bestandteile zu Verbindungen geordnet:

Kieselsäure	0,01100
Chlornatrium	0,06320
Chlorkalium	0,01380
Chlormagnesium	0,091755
Magnesiumcarbonat	0,036100
Calciumsulfat	0,114700
Calciumcarbonat	0,153300
Zusammen =	0,483855

Die Härte des Wassers betrug 17,96 deutsche Härtegrade.

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 29,8.

---

[1]) 6 Kilometer im Laufe der Oker unterhalb der Stelle, an welcher die Thieder Endlaugen in die Oker einfliefsen.

[2]) 20 Kilometer im Laufe der Oker unterhalb der Stelle, an welcher die Thieder Endlaugen in die Oker einfliefsen.

2. Vor dem Dorfe Schwülper am 2. September 1891 (Abends).

In 1 l wurden gefunden:

Mineralsubstanzen insges.	0,41279
Chlor	0,04828
Kalk (Ca O)	0,12900
Magnesia (Mg O)	0,02630
Härte	0,16600
Kaliumchlorid	0,01890
Natriumchlorid	0,05470
Schwefelsäure	0,09125
Kieselsäure	0,01140

oder die Bestandteile zu Verbindungen geordnet:

Kieselsäure	0,0114	g
Chlornatrium	0,0547	„
Chlorkalium	0,0189	„
Chlormagnesium	0,00948	„
Magnesiumcarbonat	0,04687	„
Calciumsulfat	0,15512	„
Calciumcarbonat	0,11630	„
Zusammen =	0,41279	g

Die Härte betrug 16,6 deutsche Härtegrade.

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 54.

3. Zwischen Oelper und Watenbüttel im September 1892.

In 1 l wurden gefunden:

	Mineralsubst. insgesamt	Chlor	Kalk	Magnesia	Härte	Kalium	Natrium	Schwefelsäure
am 9. Sept.	0,852	0,3195	0,0794	0,0536	0,1544	0,0251	0,0391	0,0898
am 12. Sept.	0,446	0,095	0,0804	0,0260	0,1168	0,0152	0,0192	0,085
am 14. Sept.	0,721	0.2385	0,0843	0,0486	0,1523	0,0270	0,0390	0,088

Verhältnis von Cl zu Mg O = 100 : 17 am 9. September
„ „ „ „ „ = 100 : 27 am 12. September
„ „ „ „ „ = 100 : 20 am 14. September

4. Vor Schwülper im September 1892.

In 1 l wurden gefunden:

	Mineralsubst. insgesamt	Chlor	Kalk	Magnesia	Härte	Kalium	Natrium	Schwefelsäure
am 9. Sept.	0,488	0,1178	0,0803	0,0272	0,1183	0,0146	0,0187	0,0894
am 12. Sept.	0,398	0,0610	0,0780	0,0116	0,0942	0,0177	0,0191	0,0865
am 14. Sept.	0,396	0,0730	0,0807	0,0115	0,0968	0,0157	0,0180	0,0850

Verhältnis von Cl zu Mg O = 100 : 24 am 9. September
„ „ „ „ „ = 100 : 19 am 12. September
„ „ „ „ „ = 100 : 16 am 14. September

5. Zwischen Oelper und Watenbüttel im Mai und Juni 1893.

In 1 l wurden gefunden:

	Mineral-substanzen insgesamt	Chlor	Kalk	Magnesia	Härte	Schwefel-säure
am 13. Mai	0,38	0,039	0,085	0.0169	0,1087	0,0605
am 15. Mai	0,39	0,1072	0,086	0,0300	0,128	0,0662
am 16. Mai	0,74	0,2591	0,0862	0,070	0,1842	0,0665
am 19. Mai	0,530	0,1207	0,087	0,0522	0.202	0,0680
am 20. Mai	0,655	0,1060	0,079	0,0430	0,1392	0,0715
am 22. Mai	0,365	0,0365	—	—	—	0,0615
am 23. Mai	0,480	0,0525	0,077	0,0160	0,0994	0,0618
am 24. Mai	0,545	0,1342	0,0805	0,0481	0,1478	0,0660
am 25. Mai	0,425	0,0560	0,0795	0,0167	0.1028	0,0645
am 26. Mai	0,555	0,1384	0,0820	0,0533	0.1566	0,0655
am 27. Mai	0,445	0,0497	0,0880	0,0145	0,1083	0,0675
am 29. Mai	0,605	0,1420	0,0840	0,0511	0,1556	0,0685
am 30. Mai	0,645	0,1022	0,0965	0,0404	0,1531	0,0721
am 1. Juni	0,485	0,078	0,0950	0,0280	0,1342	0,0691
am 2. Juni	0,525	0,0885	0,0960	0,0281	0,1354	0.0700
am 3. Juni	0,550	0,1058	0,0985	0,0460	0,1625	0,0710
am 5. Juni	0,365	0,0553	0,0905	0,0191	0,1172	0,0690
am 6. Juni	0,625	0,1114	0,0935	0,0410	0,1509	0,0695
am 7. Juni	0,695	0,1888	0,0980	0,0466	0,1633	0,0740
am 8. Juni	0,650	0,1867	0,0975	0,0433	0,1582	0,0705
am 9. Juni	0,435	0,071	0,1005	0,0207	0,1295	0,0685
am 10. Juni	0,450	0,0745	0,0955	0,0180	0,1207	0,0675
am 12. Juni	0,3700	0,0483	0,094	0,0155	0,1157	0,0655
am 13. Juni	0,4250	0,0832	0,0985	0,0207	0.1275	0,0650
am 14. Juni	0,3650	0,0582	0,098	0.0160	0,1204	0,0640
am 15. Juni	0,735	0,0624	0,0985	0,0161	0,1244	0,0645

Verhältnis von Chlor zu Magnesia im Durchschnitt 100 : 32,7.

6. Vor Gr.-Schwülper im Mai und Juni 1893.

In 1 l wurde gefunden:

	Mineral-substanzen insgesamt	Chlor	Kalk	Magnesia	Härte	Schwefel-säure
am 13. Mai	0,42	0,1105	0,087	0,0317	0,1314	0,0655
am 15. Ma	0,365	0,0497	0,084	0,017	0,1078	0,0703
am 16. Mai	0,350	0,0461	0,084	0,0166	0,1072	0,0735
am 18. Ma	0,520	0,0850	0,0859	0,0546	0,1624	0,0700
am 19. Mai	0,455	0,0528	0,082	0,0212	0,1117	0,0704
am 20. Mai	0,460	0,0511	0,122	0,0216	0,1523	0,0796

	Mineral-substanzen insgesamt	Clor	Kalk	Magnesia	Härte	Schwefel-säure
am 22. Mai	0,490	0,0497	0,085	0,0194	0,112	0,0813
am 23. Mai	0,445	0,0468	0,0915	0.0184	0,1172	0,0835
am 24. Mai	0,460	0,0596	0,0905	0,0218	0.1210	0,0755
am 25. Mai	0.610	0,1178	0,0985	0,0322	0,1436	0,0780
am 26. Mai	0,460	0,0482	0,098	0,0146	0,1184	0,0772
am 27. Mai	0,455	0,0588	0,1005	0,0221	0,1314	0,0790
am 29. Mai	0,610	0,1136	0,1045	0.0350	0,084	0,0750
am 30. Mai	0,5850	0,1130	0,1040	0,0331	0,1503	0,0785
am 31. Mai	0,580	0,0752	0,1045	0,0308	0.1476	0,0755
am 1. Juni	0,545	0,0958	0,1020	0,0358	0,1521	0,0772
am 3. Juni	0,545	0,0404	0,1085	0,0241	0.1422	0,0755
am 6. Juni	0,5050	0,0965	0,1015	0,0332	0,1480	0,0795
am 8. Juni	0,4200	0,0646	0,0998	0,0292	0,1406	0,0785
am 9. Juni	0,440	0,0520	0,1005	0,0280	0,1395	0.0800
am 10. Juni	0,49	0,0426	0,0985	0,0140	0,1181	0,0770
am 12. Juni	0,47	0,0674	0,1015	0,0183	0.1271	0,0805
am 13. Juni	0,43	0.0568	0,1005	0,0173	0,1247	0,0760
am 14. Juni	0,435	0,0766	0,1012	0,0234	0,1339	0,0755
am 15. Juni	0,490	0,0596	0,1020	0,0207	0,1310	0,0800

B. Aller.

1. Vor Celle am 3. September 1891.

In 1 l wurden gefundeu:

Mineralsubstanzen . . .	0,27611
Chlor	0,0426
Kalk	0,0775
Magnesia	0,0160
Härte	0.0990
Kalium	0,003135
Natrium	0,02230
Schwefelsäure	0,0518
Kieselsäure	0,01190

oder die Bestandteile zu Verbindungen geordnet.

Kieselsäure	0,0119	g
Eisenoxyd u. Thonerde	0,0025	„
Chlornatrium	0,05672	„
Chorkalium	0,00598	„
Chlormagnesium . . .	0,00713	„
Magnesiumcarbonat . .	0,02728	„
Calciumsulfat	0,0843	„
Calciumcarbonat . . .	0,0803	„
zusammen	0,27611	g

Die Härte entsprach 9,9 deutschen Härtegraden.

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 37,6.

2. Vor Celle am 22. September 1893.

In 1 l wurden gefunden:

Mineralsubstanzen insges. . .	0,349
Chlor	0,048
Härte	0,084
Magnesia	0,011

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 23.

3. Vor Celle am 24. September 1892.

In 1 l wurde gefunden:

Mineralsubstanzen insges. . .	0,3040
Chlor	0.0453
Härte	0,0780
Magnesia	0,0099

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 22.

4. am 26. September 1892 vor Celle.

In 1 l wurde gefunden:

Magnesia	0,00970
Mineralsubstanzen .	0,03110
Chlor	0,0475
Härte	0,0780

Verhältnis von Chlor zu Magnesia = 100 : 20,1.

VII. Resumé.

Diese Untersuchungen beweisen, dafs im Okerwasser allerdings, wie gar nicht anders erwartet werden konnte, eine Zunahme der Mineralsubstanzen, namentlich des Gehaltes an Chloriden, Magnesiumsalzen und demgemäfs auch an Härte stattfindet. Jedoch ist diese Zunahme der Mineralbestandteile im Okerwasser zwischen Oelper und Watenbüttel etwa 6 Kilometer im Laufe der Oker unterhalb der Stelle, an welcher die Thieder Endlaugen in die Oker einfliefsen, schon wesentlich geringer, als sie rechnungsmäfsig sein müfste. Noch weiter unterhalb von dem Dorfe Schwülper, etwa 20 Kilometer im Laufe der Oker unterhalb der Stelle, an welcher die Thieder Endlaugen in die Oker eingeführt werden, hat eine weitere Abnahme des Gehaltes an Mineralsubstanzen überhaupt, namentlich an Magnesia, Härte und Chloriden stattgefunden, ja es war die normale Zusammensetzung des Okerwassers in vielen Fällen nahezu, an einigen Tagen vollständig wieder hergestellt.

In Uebereinstimmung mit diesen Ergebnissen konnte bei der Untersuchung des Allerwassers eine Veränderung durch die Endlaugen der Thieder Chlorkaliumfabrik überhaupt nicht mehr konstatiert werden. —

Die Untersuchungen des Oker- und Allerwassers haben somit ergeben, dafs die in den Endlaugen der Thieder Chlorkaliumfabrik enthaltenen Salze sich nicht unverändert in dem Wasser erhalten, sondern durch die in demselben gelösten und suspendierten Substanzen unter Bildung unlöslicher Verbindungen Umsetzungen erfahren.

Solche Umsetzungen werden durch die in dem Wasser gelösten kohlensauren Alkalien, mit welchen sich das Chlormagnesium unter Bildung von unlöslichem Magnesiumcarbonat und unter gleichzeitiger Bildung von Chlornatrium und Chlorkalium umsetzt, sowie durch Silikate, welche sich am Boden des Flufsgerinnes oder suspendiert als Trübung im Wasser befinden, und das Magnesium in ihren Bestand aufnehmen, bewirkt. Daneben dürfte als dritter Faktor zur Beseitigung der Magnesiumsalze und der Chloride aus dem Okerwasser noch der Austausch zu erwähnen sein, welcher zwischen dem Flufswasser und dem Grundwasser des Erdbodens fortdauernd stattfindet.

Wenngleich durch Untersuchungen von Kraut auf die Abscheidung von Magnesiumsalzen in dem Elbwasser durch die genannten Faktoren schon wiederholt hingewiesen ist, so beanspruchen doch die eben beschriebenen Ergebnisse der Untersuchungen des Oker- und Allerwassers, welche beweisen, dafs die Anreicherung an Mineralbestandteilen, welche das Wasser der Oker durch die Chlorkaliumfabrik zu Thiede erfährt, sich im weiteren Laufe der Oker lange nicht in der rechnungsmäfsigen Stärke zu erkennen giebt, vielmehr eine rasche und vollständige Selbstreinigung eines Flufswassers dargethan haben, erhebliche Beachtung.

Gegen die Einleitung der Endlaugen der Thiederhaller Chlorkaliumfabrik in die Oker sind seiner Zeit eine Reihe von Bedenken erhoben worden. Dieselben waren die folgenden:

1. Das Wasser der Oker und Aller sollte durch Zunahme der Härte in Folge des Gehaltes der Endlaugen an Chlormagnesium an Wert zum Kochen und Waschen verlieren.

2. Das mit den Endlaugen vermischte Wasser von Oker und Aller sollte der Fischzucht und der Wiesenkultur, sofern es zur Berieselung dient, nachteilig sein.

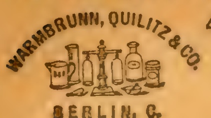
3. Durch Benutzung des mit den Endlaugen vermischten Oker- und Allerwassers als Kesselspeisewasser sollte der sich bildende Chlorwasserstoff zerfressend auf das Eisenblech der Dampfkessel einwirken.

4. Bei Benutzung des Oker- und Allerwassers in Zuckerfabriken sollte die Krystallisierbarkeit des Zuckers gelähmt werden.

5. Bei fortgesetzter Benutzung des Okerwassers als Trinkwasser könnten Störungen der Gesundheit die Folge sein.

Während des nun dreijährigen Betriebes der Chlorkaliumfabrik in Thiede sind Klagen der bezeichneten Art nicht erhoben worden. Die befürchteten nachteiligen Wirkungen des mit den Endlaugen der Chlorkaliumfabrik zu Thiede vermischten Okerwassers sind nicht eingetreten. Die bei den Untersuchungen des Oker- und Allerwassers erhaltenen Resultate geben uns Aufschluſs darüber, warum die geschehene Einleitung der Endlaugen der Chlorkaliumfabrik zu Thiede in die Oker ohne jede Beeinträchtigung der Gebrauchswertes des Oker- und Allerwassers hat geschehen können.

Warmbrunn, Quilitz & Co.,



40 Rosenthaler-Strasse 40
Berlin, C.
Fabrik und Lager
von

WARMBRUNN, QUILITZ & CO.
BERLIN, C.

Apparaten, Gefässen und Geräthen

Neu! Gesetzl. geschützt. **Neu!** [5

Gefässe zur **selbstthätigen** Darstellung v. Tinctura Jodi.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung in Leipzig.

In unserem Verlage erschien soeben und ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

E. Erlenmeyer's
Lehrbuch der organischen Chemie.

Zweiter Theil.
Die aromatischen Verbindungen.
Bearbeitet von [14
Prof. Dr. Karl v. Buschka.

Erster Band. Achte Lieferung. (Schluss.) Gr. 8⁰ geh. Ladenpreis 6 ℳ.

Extr. Filicis D. A. B. III.
rec. parat. Ko. **15** ℳ.
Boltzmann & Dr. Poppe
Gelatine-Kapsel-Fabrik [12
Limmer vor Hannover.

Wo herrscht Keuchhusten?



Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert
Dr. Schmidt-Achert,
Apotheker
in Edenkoben. [1



Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.





ARCHIV

DER

PHARMACIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaction von

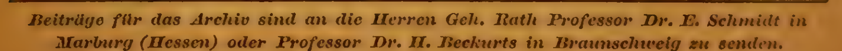
E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 232, Heft 6.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1894.



Beiträge für das Archiv sind an die Herren Geh. Rath Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 22. Oktober 1894.

INHALT.

Eingegangene Beiträge.

M. Vogtherr, Untersuchung der Kandiasamen.
W. Paulmann, Über das Sarkosin.

(Geschlossen den 12. October 1894.)

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg

56. Ueber das Scopolamin.

(Zweite Mitteilung.)

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 1. XII. 1893.)

In meiner ersten Mitteilung über das Scopolamin[1]) habe ich an der Hand eines ziemlich umfangreichen analytischen Materials, welches sich auf diese Base selbst, ihre Salze und ihre Spaltungsprodukte erstreckte, gezeigt, daſs derselben die Formel

$$C_{17}H_{21}NO_4$$

zukommt. Ich konstatierte ferner das Vorkommen dieses, der Gruppe der mydriatisch wirkenden Basen angehörenden Alkaloides, nicht nur in der Wurzel von *Scopolia atropoides*, dem Samen von *Hyoscyamus niger* und *Datura stramonium*, in den Blättern von *Duboisia myoporoides*, sowie in der Wurzel von *Atropa Belladonna*, sondern führte auch den experimentellen Beweis, daſs das unter der Bezeichnung „*Hyoscinum hydrobromicum-Ladenburg*" wiederholt von E. Merck in Darmstadt bezogene Präparat, ebenso wie Hyoscinsalze anderer Bezugsquellen, im wesentlichen nur Scopolamin enthielten. In gleicher Weise glaube ich gezeigt zu haben, daſs die Base, welche seiner Zeit Ladenburg[2]) als „Hyoscin" neben Hyoscyamin und Atropin aus Hyoscyamussamen isolierte, der Hauptmenge nach jedenfalls kein Isomeres letzterer Alkaloide bildet, sondern mit dem Scopolamin zu identifizieren ist. Meine damaligen, schon 1890 in der „Apotheker-Zeitung" mit den bezüglichen analytischen Daten veröffentlichten Mitteilungen haben 1892 durch eine kleine Publikation von O. Hesse[3]) in vollem Umfange eine Bestätigung gefunden. Hesse hat konstatiert, daſs das von Ladenburg als Spaltungsprodukt des Hyoscins beschriebene Pseudotropin

---

[1]) Dieses Archiv 1892, 207.
[2]) Annal. d. Chem. 206, 299; Ber. d. chem. Ges. 14, 1870.
[3]) Pharmac. Zeitung 1892, 232.

nicht der Formel $C_8 H_{15} N O$, sondern der von mir für das Scopolin aufgestellten: $C_8 H_{13} N O_2$, entspricht, sowie dafs das Alkaloid, aus welchem dieses Pseudotropin als Spaltungsprodukt gewonnen wurde (das Hyoscin), nicht $C_{17} H_{23} N O_3$, sondern $C_{17} H_{21} N O_4$ zusammengesetzt ist. Hesse behält sich in jener Mitteilung vor, demnächst in einer ausführlichen Publikation zu zeigen, dafs Ladenburg bei der Untersuchung des Hyoscins meist Werte erhielt, die vorzüglich zu der neuen Formel stimmen, somit ein Hyoscin von der Formel $C_{17} H_{23} N O_3$ nicht existiert. Jene von Hesse in Aussicht gestellten weiteren Mitteilungen sind, nachdem ich zuvor in meiner ersten ausführlichen Publikation bereits alle analytischen Daten Ladenburg's, welche für die von mir eingehender untersuchten Verbindungen überhaupt in Betracht kommen, ohne Auswahl, zum Vergleich mit den von mir ermittelten angeführt hatte, in den Annalen der Chemie B. 271, 110; B. 275, 84 und B. 277, 304 erschienen. Auch in letzteren Publikationen stellt Hesse die Existenz eines Hyoscins der Formel $C_{17} H_{23} N O_3$ in Abrede, und erachtet das bisher als Hyoscin bezeichnete Alkaloid für identisch mit der von mir als Scopolamin beschriebenen Base.

Meine erste ausführliche Abhandlung über das Scopolamin hat, obschon sie sich vollständig objektiv auf der Basis exakter Beobachtungen bewegt, zu meiner grofsen Ueberraschung, Herrn Ladenburg veranlafst,[4]) an dieselbe einige, in Form und Inhalt so befremdende Bemerkungen zu knüpfen, dafs ich mich veranlafst sah, zur Klärung der Sachlage etwas näher hierauf einzugehen[5]). Es schien mir dies umsomehr geboten zu sein, als Ladenburg in keiner Weise versuchte, meine Beobachtungen sachlich zu widerlegen, ja sogar einen Vergleich zwischen seinen und meinen Angaben dadurch erschwerte, dafs er im Gegensatz zu der kurzen, den gleichen Gegenstand betreffenden Notiz von Hesse (Pharmac. Zeitung 1892, 232), anzugeben unterliefs, wo meine experimentellen Untersuchungen zur Publikation gelangten.

Ladenburg giebt an, dafs ich aus anderem Material, als er, ein in den Eigenschaften dem Hyoscin sehr nahestehendes, aber anders zusammengesetztes Alkaloïd gefunden, und gezeigt habe, dafs

---

[4]) Ber. d. chem. Ges. 25, 2388.
[5]) Ber. d. chem. Ges. 25, 2601.

einige seiner Analysen auch mit der Formel meines Alkaloïds annähernd übereinstimmen. Ferner soll ich angegeben haben, dafs eine Handelsprobe von Hyoscin im Wesentlichen aus meinem Alkaloïd, dem Scopolamin, bestand, und dafs dieses sich auch im Hyoscyamus und in der Duboisia findet, worin Ladenburg Hyoscin nachgewiesen hatte. Hieraus soll ich dann geschlossen haben, dafs die von Ladenburg gefundene Base nicht die Formel $C_{17} H_{23} NO_3$ besitzt, sondern mit dem Scopolamin identisch und ihre Zusammensetzung durch $C_{17} H_{21} NO_4$ auszudrücken ist.

Diese Angabe ist durchaus ungenau. Ich habe, wie schon erwähnt, durch meine Untersuchungen nur den experimentellen Nachweis geführt, dafs die Base, welche seiner Zeit Ladenburg als „Hyoscin" neben Hyoscyamin und Atropin aus dem Hyoscyamussamen isolierte, der Hauptmenge nach jedenfalls kein Isomeres letzeren Alkaloïds war, sondern vielmehr mit dem von mir zunächst aus der Wurzel von *Scopolia atropoïdes* isolierten Scopolamin zu identifizieren ist. Die Möglichkeit der Existenz des Hyoscins, als eines weiteren Isomeren des Atropins und Hyoscyamins, habe ich keineswegs in Abrede gestellt, im Gegenteil ausdrücklich hervorgehoben, dafs es durchaus nicht ausgeschlossen ist, dafs sich ein derartiges Isomeres in der Hyoscyamuspflanze oder in einer anderen Solanacee vorfindet.

Ladenburg hält in jener Mitteilung die Existenz des Hyoscins, sowie die Richtigkeit seiner früheren Angaben durchaus aufrecht, und bemüht sich, dieselben durch weiteres analytisches Material zu stützen. Die beiden Analysen des Hyoscingoldchlorids, welche Ladenburg hierbei besonders zum Beweis für die Existenz des Hyoscins anführt, kommen jedoch für den fraglichen Gegenstand zunächst garnicht in Betracht. Es handelt sich dabei um „Hyoscin" aus Duboisiablättern, während ich ausdrücklich nur das Ladenburg'sche „Hyoscin" aus Hyoscyamussamen ins Auge gefafst habe. Da es anatomisch kaum zu unterscheidende Duboisiablätter giebt, welche Hyoscyamin, andere, welche Scopolamin als Mydriaticum enthalten, so dürfte gerade hier die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein, dafs es auch Handelssorten dieser Droge giebt, welche wirklich Hyoscin enthalten. Ist es doch erst vor kurzem E. Merk ge-

lungen.[1]) aus Duboisiablättern ein neues, mit dem Hyoscyamin und Atropin isomeres Alkaloïd, das Pseudohyoscyamin, zu isolieren.

Das umfangreiche analytische Material, durch welches ich den exakten Nachweis erbracht habe, dafs das käufliche Hyoscinhydrobromid, welches ausdrücklich als Marke Ladenburg gekennzeichnet wird, im wesentlichen nur aus dem Hydrobromid des Scopolamins: $C_{17}H_{21}NO_4$, HBr + 3 H_2O, und nicht aus dem des Hyoscins: $C_{17}H_{23}NO_3$, HBr + $3^1/_2$ H_2O, besteht, wird sonderbarer Weise in der Ladenburg'schen Abhandlung ohne weiteres mit Stillschweigen übergangen. Ebensowenig berücksichtigt Ladenburg die in meiner ersten Publikation (l. c.) illustrierte Thatsache, dafs die analytischen Daten, welche von ihm für das Hyoscinhydrobromid und für das Hyoscingoldchlorid seiner Zeit mitgeteilt wurden, weit besser mit den Formeln $C_{17}H_{21}NO_4$, HBr + 3 H_2O und $C_{17}H_{21}NO_4$, HCl + $AuCl_3$, als mit dem von Ladenburg acceptierten $C_{17}H_{23}NO_3$, HBr + $3^1/_2$ H_2O und $C_{17}H_{23}NO_3$, HCl + $AuCl_3$ übereinstimmen. Im Gegensatz hierzu führt Ladenburg zwei ziemlich wertlose Analysen eines Golddoppelsalzes an, welches ich gelegentlich früherer Untersuchungen nur in sehr geringer, eine eingehendere Untersuchung ganz ausschliefsender Menge erhielt und entsprechend dem damaligen Standpunkte unserer Kenntnisse, auf die Autorität Ladenburg's hin, als Hyoscingoldchlorid ansprach, vielleicht weil jene Daten die einzigen sind, die von den von mir gewonnenen auf die Möglichkeit der Existenz des Hyoscins hinweisen könnten.

Ob ein Hyoscin: $C_{17}H_{23}NO_3$, entsprechend der Ansicht Hesse's, thatsächlich nicht existiert, oder ob sich ein solches doch noch in dem Hyoscyamussamen oder in einer anderen Solanacee findet, was ja immerhin möglich ist, mufs nach meinem Dafürhalten auch heute noch dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist es mir bisher bei der Untersuchung der verschiedenartigsten, hier in Frage kommenden Materialien nicht gelungen, ein Hyoscin der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ zu isolieren. Auch die verschiedenen Handels-Hyoscine, welche mir nach meiner ersten Publikation, teils als Marke - Ladenburg

[1]) Dieses Archiv 1893, 117.

teils als *Hyoscinum verum* vorlagen, bestanden keineswegs aus der Base $C_{17}H_{23}NO_3$, sondern ohne Ausnahme im Wesentlichen nur aus Scopolamin: $C_{17}H_{21}NO_4$, bezüglich dessen Salzen.

Ladenburg giebt in der mehrfach erwähnten Abhandlung, nach erneuter Untersuchung eines Merck'schen Hyoscinhydrojodids, zu, dafs das Hyoscin des Handels bisweilen Scopolamin enthält, obschon die bei der Analyse der entsprechenden Goldsalze ermittelten Daten nicht mit dem Scopolamingoldchlorid, sondern mit dem Hyoscingoldchlorid im Einklang stehen und nur die Resultate der Analysen des Platinsalzes der Spaltungsbase auf ein Gemisch von Scopolin- und Pseudotropinplatinchlorid hinweisen. Ladenburg fand:

C 32,38;	H 3,89;	Au 31,17;	31,16 Proz.	
C 27,23;	H 4,41;	Pt 27,17;	27,46 „	

Berechnet für:

Hyoscin-goldchl.	Scopolamin-goldchl.	Pseudotropin-platinchl.	Scopolin-platinchl.
C 32,48	31,76	C 27,79	26,68
H 3,82	3,42	H 4,63	3,90
Au 31,23	30,57	Pt 28,10	27,03

Da diese Beobachtungen Ladenburg's durchaus nicht im Einklang mit denen stehen, welche ich früher an dem Merck'schen Hyoscinhydrojodid gemacht habe, so entnahm ich dieses Präparat von neuem derselben Bezugsquelle, um es einer abermaligen Untersuchung zu unterziehen.

Das als *Hyoscinum hydrojodicum verum* bezeichnete Salz wurde mir in nahezu farblosen, undeutlich ausgebildeten, kompakten Krystallen geliefert, welche sich weder in dem Aeufseren, noch in der Zusammensetzung von den Präparaten unterschieden, welche ich früher Gelegenheit hatte zu untersuchen. Die direkte Analyse ergab Folgendes:

0,4313 g verloren bei 100° 0,0032 g an Gewicht = 0,74 Proz. H_2O
0,4281 g des getrockneten Salzes ergaben 0,2324 g Ag J.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{17}H_{21}NO_4$, H J	$C_{17}H_{23}NO_3$, H J	
J.	29,46	30,45	29,33

Der Wassergehalt dieses vermeintlichen Hyoscinhydrojodids erlitt auch durch Umkrystallisieren aus Wasser keine Veränderung, das Gleiche war der Fall bei dem Jodgehalt. Die erste Krystallisation enthielt 0,75 Proz. H_2O und 29,39 Proz. J, die zweite 0,76 Proz. H_2O und 29,41 Proz. J.

Das aus diesem Hydrojodid, nach Umsetzung mit Chlorsilber, dargestellte Golddoppelsalz stimmte in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung ebenfalls vollständig mit Scopolamingoldchlorid überein. Der Schmelzpunkt der ersten Krystallisation lag bei 212—213°, der der geringen zweiten Krystallisation bei 210 bis 211°. Die Analyse ergab folgende Daten:

0,215 g Substanz lieferten 0,248 g CO_2, 0,0694 g H_2O und 0,0658 g Au.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4, HCl + AuCl_3$
C	31,53	31,76
H	3,59	3,42
Au	30,60	30,57

Das aus diesem „Hyoscinhydrojodid" durch Kochen mit Baryt-Wasser dargestellte „Pseudotropin" lieferte ein in Wasser leicht lösliches Platindoppelsalz, welches sich beim freiwilligen, langsamen Verdunsten in rotbraunen, durchsichtigen, meist tafelförmig ausgebildeten Krystallen ausschied. Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab folgende Daten:

1. 0,3034 g der ersten Krystallisation verloren bei 100° 0,0076 g an Gewicht = 2,55 Proz. H_2O; 0,2958 g der getrockneten Verbindung lieferten 0,080 g Pt.
2. 0,205 g der zweiten Krystallisation verloren bei 100° 0,0038 g an Gewicht = 1,85 Proz. H_2O; 0,2012 g der getrockneten Verbindung lieferten 0,0547 g Pt.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $[C_8H_{13}NO_2]_2 H_2PtCl_6 + H_2O$
H_2O	2,51	1,85	2,50
Pt	27,04	27,13	27,03

Nach diesen Beobachtungen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs das mir vorliegende „*Hyoscinum hydrojodicum verum*" nicht aus dem Hydrojodid des Hyoscins: $C_{17}H_{23}NO_3$, HJ, sondern aus dem des Scopolamins: $C_{17}N_{21}NO_4$, HJ bestand.

O. Hesse führt in seinen Publikationen (l. c.) an, dafs ich mit dem Namen Scopolamin ein für neugehaltenes Alkaloid be-

zeichnet habe. Hierzu möchte ich bemerken, dafs bis zum Erscheinen meiner Untersuchungen von der Existenz eines Mydriaticums der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ nicht das Geringste bekannt war, ich daher die von mir mit dem Namen Scopolamin belegte Base nicht nur für neu gehalten, sondern thatsächlich auch als neu charakterisiert habe.

Sollte sich Hesse's Annahme bestätigen, dafs dieses Scopolamin nichts anderes ist, als das bisher mit dem Namen „Hyoscin" bezeichnete Alkaloid, so würde dies immerhin an der Thatsache nichts ändern, dafs es erst mir gelungen ist, diese Base in chemischer Reinheit zu isolieren und hierdurch den Nachweis zu führen, dafs dieselbe nicht, wie man bis dahin annahm, im reinen Zustande ein Isomeres des Hyoscyamins, Pseudohyoscyamins und Atropins, sondern ein Metameres des Cocaïns der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ ist.

Kann es auch nach meinen und Hesse's Beobachtungen wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs das ursprünglich von Ladenburg als „Hyoscin" angesprochene Alkaloid der Hauptmenge nach nicht aus dieser Verbindung: $C_{17}H_{23}NO_3$, sondern aus Scopolamin: $C_{17}H_{21}NO_4$, bestand, und kann auch an der Thatsache nicht gerüttelt werden, dafs die Hyoscinpräparate des Handels (Marke Merck-Ladenburg) kein Hyoscin, sondern im wesentlichen nur Scopolamin enthalten, so ist hieraus doch noch nicht ohne weiteres zu folgern, dafs Hyoscin und Scopolamin thatsächlich identische Basen sind, umsoweniger, als Ladenburg, nach wie vor, die Existenz seines Hyoscins: $C_{17}H_{23}NO_3$, aufrecht erhält. Ich kann daher auch der Bitte Hesse's, die Bezeichnung „Hyoscin", mit welcher bisher ein Isomeres des Hyoscyamins, Pseudohyoscyamins und Atropins allgemein belegt wurde, direkt auf ein Metameres des Cocains zu übertragen, nicht entsprechen, namentlich, da sich der Name „Scopolamin" für die mydriatisch wirkende Base $C_{17}H_{21}NO_4$, wie aus dem Nachtrag zur *Pharmacopoëa german. Ed. III* und aus den Preiscouranten hervorgeht, immer mehr und mehr einbürgert.

Was schliefslich den Namen „Scopolin" anbetrifft, welchen ich der von mir entdeckten Spaltungsbase des Scopolamins zuertheilte, einer Base, die später von Hesse als „Oscin" be-

zeichnet wurde, so sind nach meinem Dafürhalten auch hiergegen keine schwerwiegenden Bedenken vorhanden. Nachdem ich früher bewiesen habe, dafs das Scopoletin, welches bei der Hydrolyse des von Eykman Scopolin genannten Scopolia-Glycosides gebildet wird, nichts Anderes ist, als Methylaesculetin*), so dürfte sich ersteres bei näherer Untersuchung wohl auch als Methylaesculin erweisen, somit hierfür der Name Scopolin ebenso in Wegfall kommen, wie die Bezeichnung Scopoletin für das Methylaesculetin.

Scopolamin aus Hyoscyamussamen.

Da Ladenburg das Hyoscin zunächst als ein in dem Hyoscyamussamen vorkommendes Alkaloid ansprach, habe ich mich nicht nur auf eine Untersuchung der käuflichen Hyoscine beschränkt, sondern auch den Bilsenkrautsamen selbst in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen. Bei der Verarbeitung von 20 kg dieser Droge nach dem für die Gewinnung des Atropins und Hyoscyamins üblichen Verfahren ist es mir jedoch nicht gelungen, eine Base hieraus zu isolieren, welche in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit dem Hyoscin Ladenburg's übereinstimmt. Dagegen gelang es mir ohne Schwierigkeiten, Scopolamin, neben viel Hyoscyamin und wenig Atropin daraus darzustellen.

Zur Trennung der Hyoscyamusbasen habe ich das durch Ausschütteln mit Chloroform direkt erhaltene Basengemisch zunächst dadurch gereinigt, dafs ich dasselbe in das Hydrochlorid verwandelte, dessen wässerige Lösung mit Kaliumcarbonat stark alkalisch machte und dieselbe dann von Neuem mit Chloroform ausschüttelte. Diese Operationen habe ich zweimal wiederholt und hierdurch schliefslich ein blafsgelbes, stark alkalisch reagierendes, syrupartiges Liquidum erhalten. Letzteres neutralisierte ich mit Bromwasserstoffsäure und überliefs diese Lösung schliefslich der freiwilligen Verdunstung. Hierbei resultierten allmählich feste, farblose Krystallmassen, die in ein schwach syrupartiges Liquidum eingebettet waren. Als die Menge dieser an sich nicht sehr beträchtlichen Ausscheidung sich nicht mehr vermehrte, sammelte ich dieselbe, prefste sie zwischen Thonplatten und krystallisierte sie schliefslich aus Wasser um.

---

*) Dieses Archiv 1890, 437.

Bei der freiwilligen Verdunstung der Lösung dieses Hydrobromids resultierten direkt die charakteristischen, glasglänzenden Tafeln des Scopolaminhydrobromids, die in der Form und in der Zusammensetzung mit Scopolaminhydrobromid anderer Provenienz vollständig übereinstimmten. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Daten:

0,288 g Substanz verloren über Schwefelsäure 0,0355 g an Gewicht. 0,2525 g getrockneter Substanz ergaben 0,125 g Ag Br.

Gefunden:		Berechnet für: $C_{17}H_{21}NO_4HBr + 3H_2O$
H_2O	12,32	12,32
Br.	21,06	20,84

Auch das aus diesem Hydrobromid, nach Umsetzung mit Chlorsilber, dargestellte Golddoppelsalz entsprach in seinen Eigenschaften durchaus dem früher von mir beschriebenen Scopolamingoldchlorid. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 212—213° C.

Da O. Hesse den Schmelzpunkt des Scopolamingoldchlorids, unter Anwendung des Roth'schen Schmelzpunktbestimmungsapparates, bei 198° ermittelte, ist es vielleicht nicht überflüssig, schon an dieser Stelle zu erwähnen, dafs ich meine Schmelzpunktsbestimmungen im Capillarrohre im direkten Schwefelsäurebade, und zwar in einem 2,5 cm weiten Reagensglase, zur Ausführung brachte. Als Schmelzpunkt habe ich denjenigen Temperaturgrad notiert, bei der sich die ganze, in dem Capillarrohr befindliche Masse verflüssigte, was sich im Momente des vollständigen Schmelzens stets unter lebhaftem Aufschäumen vollzog.

Zur Aufklärung der Differenzen in den Beobachtungen von O. Hesse und mir, habe ich die Schmelzpunktsbestimmung des Scopolamingoldchlorids auch in dem von diesem Forscher benutzten Apparate wiederholt und dabei gefunden, dafs das nach meiner Methode bei 212—214° C. schmelzende Scopolamingoldchlorid im Roth'schen Apparate bereits bei 208—209° C. schmolz.

Die Analyse des aus Hyoscyamussamen gewonnenen Scopolamingoldchlorids ergab folgendes:

0,235 g Substanz lieferten 0,0717 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4, HCl + AuCl_3$
Au. 30,51	30,57

Die gesamten Mutterlaugen des Scopolaminhydrobromids habe ich alsdann zur Trennung der übrigen, in denselben enthaltenen

Alkaloide zunächst durch Digestion mit Chlorsilber in Chloride übergeführt und hierauf die mäfsig konzentrierte Lösung derselben mit Goldchlorid partiell gefällt. Die erste Fällung, welche ich hierbei erzielte, bestand ebenfalls nur aus Scopolamingoldchlorid; der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser bei 210—212°; der Goldgehalt desselben betrug 30,58 Proz.

Auch aus der zweiten Fällung resultierte, nach dem Umkrystallisieren derselben aus viel siedendem Wasser, bezw. aus der Mutterlauge, welche bei der Umkrystallisation der Fraktion I erhalten war, noch eine kleine Menge von Scopolamingoldchlorid. Auch letzteres bildete glänzende, ziemlich breite, kammförmige Nadeln, welche in dem Aeufseren, in dem Schmelzpunkte: 211° C. und in dem Goldgehalte: 30,60 Proz. Au, durchaus mit Scopolingoldchlorid anderer Provenienz übereinstimmten. Durch Eindampfen der Mutterlauge dieses Golddoppelsalzes erhielt ich noch eine kleine Menge einer Verbindung, die in dem Aeufseren und in dem Schmelzpunkte: 201 bis 202°, etwas von dem Scopolamingoldchlorid abwich, dagegen im Goldgehalte keine wesentliche Verschiedenheit davon zeigte: Gefunden: 30,67 Proz. Au. Da die ganze Menge letzterer Verbindung nur 0,35 g betrug, so war eine weitere Untersuchung derselben ausgeschlossen. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, dafs in diesem Golddoppelsalze nur ein unreines, vielleicht etwas Hyoscyamingoldchlorid enthaltendes Scopolamingoldchlorid vorlag.

Die Mutterlauge dieses bei 201—202° schmelzenden Goldsalzes lieferte bei weiterer Konzentration glänzende, blättrige Krystalle von Hyoscyamingoldchlorid. Letztere wurden mit denen vereinigt, welche aus der dritten und vierten Fällung in reichlicher Menge resultierten. Nach dem Umkrystallisieren aus heifsem Wasser entsprachen diese Ausscheidungen, sowohl in dem Aeufseren, als auch in dem Schmelzpunkte: 159—161°, und in dem Goldgehalte: 31,25 Proz. Au, durchaus dem Hyoscyamingoldchlorid.

Aus den Mutterlaugen des Hyoscyamingoldchlorids schied sich beim weiteren Eindampfen zunächst noch eine kleine Menge dieses Doppelsalzes aus, als hierauf jedoch die Flüssigkeit in flachen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, resultierten im wesentlichen nur warzenförmige, undurchsichtige, matte Krystalle

von der Form des Atropingoldchlorids. Krystalle der gleichen Form wurden auch erhalten, als das Filtrat der vierten Fällung der freiwilligen Verdunstung überlassen blieb. Diese Krystallisationen habe ich dann miteinander vereinigt und dieselben schliefslich aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Hierbei schmolzen diese warzenförmigen Krystalle zunächst zu einem öligen Liquidum zusammen, welches sich nur langsam in siedendem Wasser auflöste. Beim Erkalten dieser Lösung trat sehr bald starke Trübung derselben ein; erst nach einiger Zeit erfolgte eine Ausscheidung mattgelber, warzenförmiger Gebilde. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 135 bis 137° C.; der Goldgehalt wurde zu 31,18 Proz. Au ermittelt. Hiernach lag in diesen Krystallisationen nur Atropingoldchlorid vor.

Bei der weiteren freiwilligen Verdunstung des Filtrats der vierten Fällung schieden sich, neben etwas Atropingoldchlorid, nur amorphe Golddoppelsalze, zum Teil von klebriger, harzartiger Beschaffenheit aus, welche jedoch nicht in eine analysierbare Form gebracht werden konnten. Jedenfalls enthielten diese letzten Goldsalze keine Verbindung, welche möglicherweise hätte als das Hyoscingoldchlorid von Ladenburg angesprochen werden können.

Scopolaminhydrobromid.

In meiner ersten Abhandlung über das Scopolamin (l. c.) habe ich dargethan, dafs die als *Hyoscinum hydrobromicum*, Marke Merck-Ladenburg bezeichneten Handelspräparate im Wesentlichen nur aus Scopolaminhydrobromid bestehen. Es ging dies aus der Beobachtung hervor, dafs die Mutterlaugen des Scopolamingoldchlorids, welches ich in beträchtlicher Menge aus diesem Hydrobromid darstellte, kleine Mengen von wenig glänzenden, gelben Nadeln lieferten, welche in dem Schmelzpunkte: 198—200° C. und in dem Goldgehalte: 31,2 Proz. Au. mit den Doppelsalzen übereinstimmten, die ich früher in kleiner Menge aus *Scopolia japonica* und aus *Scopolia atropoides* isolierte und entsprechend dem damaligen Standpunkte unserer Kenntnisse, nach dem Vorgange von Ladenburg, als Hyoscingoldchlorid ansprach. Entgegen diesen Beobachtungen, giebt O. Hesse an, dafs das käufliche Hyoscinhydrobromid, soweit er es untersuchen konnte, nichts anderes ist, als das

echte Hyoscinsalz,[1]) somit also das Scopolaminhydrobromid kein neues Mydriaticum darstellt, sondern nur das seit 1881 bekannte Hyoscinhydrobromid ist.[2])

Dafs diese Angaben Hesse's mit den thatsächlichen Verhältnissen nicht ganz im Einklang stehen, geht schon aus dem Umstande hervor, das das käufliche „*Hyoscinum hydrobromicum*" trotz seines anscheinend einheitlichen Habitus, nach den eingehenden Untersuchungen von Herrn Prof. Dr. Raehlmann in Dorpat physiologisch ganz anders wirkt, als das reine Scopolaminhydrobromid. Das käufliche „*Hyoscinum hydrobromicum*" zeigt sehr störende Nebenwirkungen, welche dem reinen Scopolaminhydrobromid durchaus fehlen. Diese Nebenwirkungen können nur in dem Vorhandensein kleiner Mengen von Nebenalkaloiden in dem käuflichen „*Hyoscinum hydrobromicum*" eine Erklärung finden. Dafs solche Nebenalkaloide in dem käuflichen Hyoscinhydrobromid enthalten sind, geht mit grofser Wahrscheinlichkeit bereits aus meinen früheren Untersuchungen hervor. Im Nachstehenden werde ich hierfür noch weitere Beweise erbringen: 100 g käuflichen, grofse, farblose Krystallfragmente bildenden „*Hyoscinum hydrobromicum*", Marke Merck-Ladenburg, wurden in Wasser gelöst und die kalt gesättigte Lösung hierauf in flachen Krystallisierschalen, geschützt vor Staub, der freiwilligen Verdunstung überlassen, nachdem jede Lösung mit einem winzigen, jedoch ganz regelmäfsig ausgebildeten Krystall von Scopolaminhydrobromid geimpft worden war. Auf diese Weise erzielte ich allmählich prachtvolle, absolut regelmäfsig ausgebildete, wasserhelle, glasglänzende Tafeln bis zum Einzelgewicht von 5 g. Als reines Scopolaminhydrobromid sammelte ich nur Krystalle von tadelloser Ausbildung, die durch Uebereinanderlagerung von Einzelkrystallen bisweilen gebildeten Krystalldrusen habe ich daher stets wieder in Wasser aufgelöst und diese Lösung dann von neuem in der oben angegebenen Weise zur Krystallisation gebracht. Unter Aufwendung von viel Zeit und von viel Geduld ist es mir gelungen, auf diese Weise successive nahezu 93 g reines Scopolaminhydrobromid aus 100 g Ausgangsmaterial in Einzelkrystallen von durchaus tadelloser Beschaffenheit zu gewinnen.

---

[1]) Annalen d. Chem. 271, 120.
[2]) Ibidem 277, 307.

Die letzten Krystalle waren in eine sirupöse, bräunlich-gelb gefärbte Mutterlauge eingebettet, die auch, nach genügender Verdünnung mit Wasser und Impfen mit kleinen Scopolaminhydrobromidkrystallen, keine Krystalle mehr ausschied. Diese Mutterlauge betrug etwa 3 g. In diesem Liquidum, welches zum Unterschiede von den Scopolaminkrystallen sich ziemlich leicht in starkem Alkohol auflöste, mufsten somit die in dem Ausgangsmaterial etwa vorhanden gewesenen Nebenalkaloide noch enthalten sein. Zur Isolierung derselben habe ich die in dieser Mutterlauge befindlichen Hydrobromide zunächst durch Digestion mit Chlorsilber in Hydrochloride übergeführt und letztere alsdann in Golddoppelsalze verwandelt.

Die durch Goldchlorid aus ziemlich stark verdünnter Lösung erhaltene reichliche Fällung lieferte nach dem Umkrystallisieren aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser zunächst noch ein recht beträchtliches Quantum von Scopolamingoldchlorid vom Schmelzpunkte 211—213°. Goldgehalt 30,59 Proz. Au.

Sowohl aus der Mutterlauge dieser Krystallisation, als auch aus dem Filtrate der direkten Fällung mit Goldchlorid schieden sich nach dem Eindampfen blättrige, glänzende Krystalle vom Habitus des Hyoscyamingoldchlorids aus. Dieselben wurden gesammelt, in viel heifsem Wasser gelöst und diese Lösung der Krystallisation überlassen. Hierdurch resultierte noch eine geringe Menge des schwer löslichen Scopolamingoldchlorids, wogegen die Mutterlauge bei weiterer Konzentration reines Hyoscyamingoldchlorid vom Schmelzpunkte 160—161° C. lieferte.

0,206 g dieses Doppelsalzes enthielten 0,0645 g Au.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3, HCl + AuCl_3$
Au.	31,31	31,23

Als hierauf die Mutterlaugen des Hyoscyamingoldchlorids der freiwilligen Verdunstung überlassen wurden, schieden sich allmählich Goldsalze von ganz verschiedenem Aussehen ab: a) warzenförmige, undurchsichtige Krystalle, bei 134—136° C. schmelzend, b) matte, zu kleinen Rosetten gruppierte Nadeln, bei 150—160° C. schmelzend, c) knopfförmige, vollständig durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkte 180—185°. C Diese verschiedenen Krystallisationen habe ich durch Auslesen getrennt und dieselben alsdann durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser gereinigt.

Die Krystallisation a) schmolz in siedendem Wasser zunächst ölig zusammen, um sich hierauf allmählich aufzulösen. Die hierdurch erzielte Lösung trübte sich zunächst beim Erkalten und schied dann abermals undurchsichtige, mattgelbe Warzen aus, die sich leicht als Atropingoldchlorid charakterisieren liefsen. Schmelzpunkt: 134—136° C.

0,101 g dieses Doppelsalzes enthielten 0,0317 g Au.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3, HCl + AuCl_3$
Au.	31,38	31,23

Die Krystallisation b) erwies sich als ein Gemisch von Hyoscyamin- und Atropingoldchlorid; die beiden Komponenten konnten nur durch die Krystallform und den Schmelzpunkt gekennzeichnet werden. Die Krystalle c) behielten dagegen auch nach dem Umkrystallisieren, wobei nur sehr langsam eine Wiederausscheidung erfolgte, ihre eigentümliche Form bei. Nur der Schmelzpunkt derselben hatte sich etwas erhöht; er wurde bei 186—187° C. gefunden. Leider war die Menge dieses Goldsalzes zu gering, um dasselbe mit Erfolg noch weiter zu reinigen oder zu analysieren.

Die letzten Mutterlaugen obiger Krystallisationen lieferten schliefslich noch eine geringe Quantität amorpher, nicht charakterisierbarer Golddoppelsalze.

Aus diesen Beobachtungen geht einesteils hervor, dafs das käufliche *Hyoscinum hydrobromicum* (Merck-Ladenburg), trotz seiner anscheinenden Einheitlichkeit, entsprechend meinen früheren Angaben, nur im Wesentlichen aus Scopolaminhydrobromid besteht, anderenteils, dafs die Angaben Hesse's, das Scopolamin sei nichts anderes als Hyoscin, den thatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht. Da ferner bis zum Erscheinen meiner Untersuchungen über das Scopolamin Niemand etwas von der Existenz eines Mydriaticums der Formel: $C_{17}H_{21}NO_4$, welches physiologisch zwar ähnlich, in mancher Beziehung jedoch ganz anders, wie das „Hyoscin“ wirkt, wufste, so dürfte in demselben kein altes, sondern ein neues, und zwar sehr wertvolles Mydriaticum vorliegen, wie die Versuche von Herrn Prof. Raehlmann zur Genüge lehren.

Scopolaminpikrat.

Fügt man zu einer mäfsig verdünnten Lösung des reinen Scopolaminhydrobromids Pikrinsäure hinzu, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser leicht in feine, gelbe, bei 187—188° schmelzende Nadeln verwandelt werden kann. Die Analyse dieser Krystalle ergab folgende Daten:

0,174 g lieferten 0,330 g CO_2 und 0,078 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4, C_6H_3(NO_2)_3O$
C.	51,72	51,87
H.	4,98	4,51

Diese Daten stimmen gut überein mit denen, welche Ladenburg[1]) für das Hyoscinpikrat ermittelte, Daten, welche, wie bereits von Hesse hervorgehoben wurde, gut mit der Formel $C_{17}H_{21}NO_4, C_6H_3(NO_2)_3O$, nicht dagegen mit der Ladenburg'schen Formel $C_{17}H_{23}NO_3, C_6H_3(NO_2)_3O$ im Einklang stehen.

	Ladenburg fand:		Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4, C_6H_3(NO_2)_3O$	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3, C_6H_3(NO_2)_3O$
C.	51,82	51,88	51,87	53,28
H.	5,19	5,08	4,51	5,10

Scopolaminmethyljodid.

Wird sirupartiges Scopolamin mit Jodmethyl im Ueberschufs zusammengebracht, so erstarrt allmählich, schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, die ganze Masse krystallinisch. Die nach dem Abdestillieren des überschüssigen Methyljodids verbleibende Krystallmasse, welche schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Wasser ist, kann durch Umkrystallisation aus siedendem Alkohol leicht in farblose, durchscheinende, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 215° übergeführt werden. Die Analyse dieses Jodids ergab Folgendes:

0,304 g lieferten 0,159 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4 . CH_3J$
J.	28,26	28,53

Kalilauge verursacht in der wässerigen Lösung des Scopolaminmethyljodids keine Ausscheidung. Feuchtes Silberoxyd führt dasselbe in Scopolaminmethylhydroxyd über, welches nach dem Verdunsten

---

[1]) Annal. d. Chem. 206, 301.

als eine durchsichtige, klebrige Masse von stark alkalischer Reaktion verbleibt, die mit Begierde Kohlensäure anzieht. Aus diesem Verhalten geht, ebenso wie aus dem Verhalten des Scopolamins gegen salpetrige Säure [2]) hervor, dafs dieses Alkaloid als eine tertiäre Base anzusprechen ist.

Die Lösung des Scopolaminmethylhydroxyls in Salzsäure gab mit Goldchlorid einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher durch Umkrystallisieren aus siedendem, Salzsäure enthaltendem Wasser leicht in goldgelbe, glänzende, blättrige Krystalle verwandelt werden konnte. Der Schmelzpunkt dieses Golddoppelsalzes lag bei 145 bis 146° C. Die Analyse desselben ergab Folgendes:

0,2988 g Substanz enthielten 0,0902 g Au.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4 . CH_3Cl + AuCl_3$
Au. 30,19	29,95

Platinchlorid erzeugte in der wässerigen Lösung des Scopolaminmethylchlorids einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Salzsäure wieder auflöste. Aus letzterer Lösung konnte bisher, auch durch freiwilliges Verdunstenlassen, ein krystallisiertes Doppelsalz nicht erhalten werden.

Scopolaminäthyljodid.

Auch Aethyljodid wirkt auf das syrupartige Scopolamin schon in der Kälte addierend ein, indem es letzteres zunächst in eine harzartige Masse verwandelt. Wird die Mischung alsdann noch eine Stunde lang in geschlossenem Gefäfse auf 100° erhitzt und hierauf das überschüssige Jodäthyl abdestilliert, so verbleibt eine gelbliche Krystallmasse, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht in farblose Nadeln verwandelt werden kann, die bei 185—186° C. schmelzen. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Daten:

0,3172 g lieferten 0,16075 g AgJ.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4 . C_2H_5J$
J. 27,38	27,78

Gegen Kalilauge und gegen feuchtes Silberoxyd verhält sich die wässerige Lösung des Scopolaminäthyljodids ebenso wie die entsprechende Methylverbindung. Wird die mäfsig konzentrierte Lösung des durch Umsetzung mit Chlorsilber erhaltenen Scopolaminäthylchlorids mit Goldchlorid versetzt, so scheidet sich ein gelbes, harz-

---

[2]) Dieses Archiv 1892, 223.

artiges Doppelsalz aus, welches in heifsem Wasser zunächst ölartig zusammenschmilzt, um sich dann langsam aufzulösen. Eine Abscheidung deutlich ausgebildeter Krystalle konnte jedoch aus einer derartigen Lösung bisher nicht erzielt werden. Zur Analyse diente daher ein amorphes Golddoppelsalz, welches sich aus stark verdünnter wässeriger Lösung des Scopolaminäthylchlorids auf Zusatz von Goldchlorid ausgeschieden hatte. Letzteres schmolz bereits bei 102—103° C. Die Analyse desselben ergab Folgendes:

0,3722 g der im Exsikkator getrockneten Verbindung enthielt 0,1096 g Au.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl + AuCl_3$
Au. 29,45	29,31

Gegen Platinchlorid verhielt sich das Scopolaminäthylchlorid ebenso wie das Scopolaminmethylchlorid.

Benzoyl-Scopolamin.

In meiner ersten ausführlichen Mitteilung über das Scopolamin habe ich das Golddoppelsalz eines Acetyl-Scopolamins beschrieben, welches durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Scopolamin erhalten worden war. In analoger Weise wirkt auch Benzoylchlorid auf dieses Alcaloid ein, wie aus Nachstehendem hervorgeht.

Zur Darstellung des Benzoyl-Scopolamins wurde Scopolaminhydrochlorid mit überschüssigem Benzoylchlorid mehrere Stunden lang in einem mit Trichter verschlossenen Kolben im Wasserbade erwärmt und hierauf das Reaktionsprodukt durch Eindampfen bei der gleichen Temperatur möglichst von unverändertem Benzoylchlorid befreit. Der Rückstand wurde hierauf in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, diese Lösung zur Entfernung der Benzoësäure wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verjagen des Aethers, da das Reaktionsprodukt keine Neigung zur Krystallisation zeigte, schliefslich zum Teil in das Goldsalz und zum Teil in das Platinsalz verwandelt. Beide Doppelsalze schieden sich jedoch nur als amorphe, nicht krystallisierbare Niederschläge aus, welche in lufttrocknem Zustande bei 100° kaum an Gewicht verloren. Die Analyse des Golddoppelsalzes, welches bei 161° C. schmolz, ergab folgende Daten:

I. 0,2003 g der bei 100° getrockneten Verbindung enthielten 0,0537 g Au.

II. 0,292 g der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung enthielten 0,0774 g Au.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{17}H_{20}(C_7H_5O)NO_4, HCl + AuCl_3$
Au 26,79	26,50	26,33

Das bei 199—200° C. schmelzende Platindoppelsalz ergab bei der Analyse Folgendes:

0,4112 g der bei 100° getrockneten Verbindung enthielten 0,0659 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $[C_{17}H_{20}(C_7H_5O)NO_4 HCl]_2 PtCl_4$
Pt 16,02	15,89

Aus diesen Daten geht hervor, dafs auch unter dem Einflusse des Benzoylchlorids ein Atom Wasserstoff in dem Scopolamin durch Benzoyl ersetzt wird. Da das Spaltungsprodukt des Scopolamins, das Scopolin, wie bereits O. Hesse (l. c.) gezeigt hat, und wie auch aus weiteren, später zu beschreibenden Versuchen hervorgeht, nur eine Hydroxylgruppe enthält, so kann das durch Säureradikale vertretbare Wasserstoffatom des Scopolamins nur der alkoholischen Hydroxylgruppe des in dem Molekül dieser Base enthaltenen, durch Kochen mit Barytwasser abspaltbaren*) Tropasäurerestes angehören.

Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf Atropin und Hyoscyamin.

Da Atropin und Hyoscyamin, ebenso wie das Scopolamin, das Radikal der Tropasäure enthalten, wie es aus der glatten Spaltung dieser Alkaloide durch Barytwasser in Tropin und Atropasäure, bezüglich in Scopolin und Atropasäure, hervorgeht, schien es von Interesse zu sein, auch diese Basen unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie das Scopolamin, der Einwirkung des Acetylchlorids und Benzoylchlorids zu unterwerfen. Hierbei ergab sich jedoch das bemerkenswerte Resultat, dafs siedendes Acetylchlorid weder auf Atropin, noch auf Hyoscyamin acetylierend einwirkt. Das aus dem Reaktionsprodukte des Atropins dargestellte Golddoppelsalz entsprach in seinen Eigenschaften, der Krystallform, dem Schmelz-

*) Dieses Archiv 1892, 227.

punkte (135—136° C.) und dem Goldgehalte durchaus dem Atropingoldchlorid.

0,292 g desselben enthielten 0,0916 g Au.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{17} H_{23} NO_3 HCl + Au Cl_3$
Au. 31,36	31,23

Aus dem Einwirkungsprodukte des Acetylchlorids auf Hyoscyamin resultierte auf Zusatz von Goldchlorid zunächst ein in glänzenden, bei 160—161° C. schmelzenden Blättchen krystallisierendes, mit Hyoscyamingoldchlorid identisches Doppelsalz.

0,253 g desselben enthielten 0,079 g Au.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{17} H_{23} NO_3 HCl + Au Cl_3$
Au. 31,22	31,23

Aus den Mutterlaugen dieses Hyoscyamingoldchlorids schieden sich weiter beträchtliche Mengen von blafsgelben, warzenförmigen, bei 136° C. schmelzenden Krystallen ab, die sich als Atropingoldchlorid erwiesen. Die Entstehung letzterer Verbindung dürfte nur in einer molekularen Umlagerung des Hyoscyamins, welche sich zum Teil unter diesen Versuchsbedingungen vollzogen hat, eine Erklärung finden.

I. 0,1811 g dieses Doppelsalzes enthielten 0,0561 g Au.

II. 0,236 g enthielten, nach nochmaliger Umkrystallisation, 0,0742 g Au.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{17} H_{23} NO_3, HCl + Au Cl_3$
Au. 30,97	31,44	31,23

Wesentlich anders, als bei der Einwirkung von Acetylchlorid, gestaltete sich das Resultat bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Atropin und Hyoscyamin. Bei beiden Alkaloiden erfolgte hierdurch eine Benzoylierung, und zwar erwiesen sich die beiderseitigen Monobenzoylderivate unter Umständen als verschieden von einander, bisweilen aber auch, soweit eine Identifizierung in Rücksicht auf die amorphe Beschaffenheit der daraus dargestellten Doppelsalze überhaupt möglich war, als identisch, je nachdem unter den obwaltenden Versuchsbedingungen eine Umlagerung von Hyoscyamin in Atropin eintrat, oder nicht.

Die Benzoylierung selbst erfolgte zunächst in der unter Benzoyl-Scopolamin angegebenen Weise. Auch hier wurden die erzielten Reaktionsprodukte, da dieselben als solche nicht zur Krystallisation

gebracht werden konnten, zur weiteren Kennzeichnung in Gold- und Platindoppelsalze übergeführt.

Das Monobenzoyl-Atropingoldchlorid resultierte durch direkte Fällung mit Goldchloridlösung als ein gelber, flockiger Niederschlag, der durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol blätterig-krystallinische Beschaffenheit annahm. Dasselbe fing bei 125⁰ C. an zusammenzusintern, um dann bei 135⁰ C. zu schmelzen. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes:

0,2017 g, bei 100⁰ getrocknet, enthielten 0,0542 g Au

Gefunden:	Berechnet für: $C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3, HCl + AuCl_3$
Au. 26,87	26,83

Das Monobenzoyl-Atropinplatinchlorid bildet einen amorphen, rötlichen Niederschlag, welcher unter Zersetzung bei 215⁰ C. schmilzt. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

0,2232 g, bei 100⁰ getrocknet, enthielten 0,0372 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $[C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3, HCl]_2PtCl_4$
Pt. 16,66	16,30

Das Monobenzyol-Hyoscyamingoldchlorid konnte nur in Gestalt eines amorphen, sich bisweilen harzartig zusammenballenden, gelben Niederschlags erhalten werden, der schon bei etwa 70⁰ C. zusammenschmolz. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgendes:

0,2084 g enthielten 0,0557 g Au.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3, HCl + AuCl_3$.
Au. 26,72	26,83

Das Monobenzoyl-Hyoscyaminplatinchlorid resultierte als ein amorpher, rötlicher Niederschlag, welcher bei 164—170⁰ C. schmolz. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

0,2473 g der bei 100⁰ getrockneten Verbindung enthielten 0,042 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $[C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3, HCl]_2PtCl_4$
Pt. 16,98	16,30

Obschon das aus dem Einwirkungsprodukte des Benzoylchlorids auf Hyoscyamin dargestellte Gold- und Platindoppelsalz nur im amorphen Zustande gewonnen werden konnte, geht doch aus den Schmelzpunkten und dem sonstigen Verhalten derselben hervor, daſs sich diese Doppelsalze wesentlich von denen unterscheiden, welche aus dem Reaktionsprodukte des Benzoylchlorids auf Atropin, unter den gleichen Versuchsbedingungen, erhalten wurden. Es kann somit

bei jener Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hyoscyamin entweder keine, oder doch nur eine partielle Umlagerung dieses Alkaloids zu Atropin stattgefunden haben. Umsomehr war ich überrascht, als ich bei einer Wiederholung der Benzoylierung des Hyoscyamins, unter anscheinend den gleichen Versuchsbedingungen, nicht ein dem Benzoylhyoscyamin entsprechendes Golddoppelsalz erhielt, sondern eine Verbindung, welche, ebenso wie das Benzoylatropingoldchlorid, bei 125° C. anfing zusammenzusintern, um dann bei 135° C. zu schmelzen. Auch ein dritter, unter den gleichen Bedingungen angestellter Benzoylierungsversuch ergab das nämliche Resultat. Die auf diese Weise gewonnenen Golddoppelsalze erlitten bei der Behandlung mit Aether (um noch etwa beigemengte Benzoësäurespuren zu entfernen) äufserlich keine Veränderung. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgendes:

0,1585 g Substanz enthielten 0,0425 g Au.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3, HCl + AuCl_3$
Au.	26,82	26,83

Sonderbarer Weise resultierte dagegen ein dem Benzoylhyoscyamin durchaus entsprechendes Golddoppelsalz, wenn Hyoscyamin mit einem mäfsigen Ueberschufs von Benzoylchlorid 10—15 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt und der Ueberschufs an Benzoylchlorid, nach Zusatz von absolutem Alkohol, durch Verdunsten im Wasserbade, entfernt wurde. Aus der salzsauren Lösung des Verdampfungsrückstandes resultierte, nach wiederholtem Ausschütteln desselben mit Aether und Entfernen des letzteren durch Einblasen von Luft, ein harzartig zusammenballendes Golddoppelsalz, welches im lufttrockenen, zerriebenen Zustande bei der Behandlung mit Aether ebenso zu einer zähen Masse zusammenballte, wie das im Vorstehenden beschriebene Benzoylhyoscyamin-Goldchlorid. Beim Uebergiefsen mit Wasser erhärtete dieses Golddoppelsalz alsbald wieder und schmolz alsdann im exsikkatortrockenen Zustande gegen 70° C. Das gleiche Resultat wurde bei der Wiederholung dieses Versuches erzielt. Die Analyse dieses im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Golddoppelsalzes ergab folgende Daten:

0,1674 g Substanz enthielten 0,0456 g Au.

	Gefunden	Bernchnet für $C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3, HCl + AuCl_3$
Au.	27,24	26,83

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dafs das Benzoylchlorid, abweichend von dem Acetylchlorid, sowohl auf Atropin, als auch auf Hyoscyamin acidylierend einwirkt, und zwar wird das Hyoscyamin, je nach den Versuchsbedingungen, hierbei in Benzoylhyoscyamin, bezüglich durch molekulare Umlagerung in Benzoylatropin verwandelt. Die Benzoylierung kann als solche nur in dem alkoholischen Hydroxyl des Tropasäurerestes, welcher in beiden Alkaloiden enthalten ist, stattfinden.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Atropin und Hyoscyamin.

Da durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Atropin und Hyoscyamin eine Acetylierung dieser Basen nicht erzielt wurde, so habe ich versucht, letztere durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von etwas Natriumacetat, zu bewirken. Sonderbarerweise lieferten hierbei Atropin und Hyoscyamin dasselbe Reaktionsprodukt, und zwar erwies sich letzteres bei näherer Prüfung nicht als ein Acetylderivat dieser Basen, sondern als das zunächst von Pesci*) und in der Neuzeit besonders von Merck**) und von O. Hesse (l. c.) eingehender untersuchte Apoatropin.

Atropin und Hyoscyamin wurden zu diesem Zwecke mit etwa der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid, unter Zusatz einer Messerspitze voll wasserfreien Natriumacetats, zwei Stunden lang am Rückflufskühler gekocht, hierauf wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Verdampfen im Wasserbade verjagt, der Rückstand alsdann in Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat übersättigt und schliefslich mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers resultierte in beiden Fällen ein blafsgelber, stark alkalisch reagierender Sirup, welcher auch bei längerem Stehen im Exsikkator nicht krystallisierte.

Da die weitere Untersuchung der Salze dieser Reaktionsprodukte lehrte, dafs in demselben nur eine apoatropinähnliche Verbindung vorlag, wurden jene Sirupe je mit einem Kryställchen Apoatropin geimpft und dann zur Krystallisation beiseite gestellt. Der Erfolg dieser Operation war der gewünschte; sowohl die aus Atropin, als

---

*) Dieses Archiv 1892, 136.
**) Chem. Centralbl. 1882, 500.

auch die aus Hyoscyamin erhaltene Base erstarrte zum gröfsten Teil alsbald zu einer Krystallmasse, die leicht zwischen Thonplatten abgeprefst werden konnte. Zur weiteren Reinigung wurden die fast farblosen Krystallmassen mit wenig Aether und Petroleumäther angerieben und dann schnell von neuem abgeprefst. Der Schmelzpunkt des aus Atropin erhaltenen, zuvor über Schwefelsäure getrockneten Reaktionsproduktes lag bei 59—60° C., der des entsprechenden Hyoscyaminderivates bei 60—61° C. Apoatropin schmilzt nach Pesci bei 60—62° C, nach Merck bei 60—62° C.

Zur weiteren Identifizierung der aus Atropin und aus Hyoscyamin erhaltenen Basen mit Apoatropin anderer Provenienz, habe ich dieselben in das charakteristische Hydrochlorid, Hydrobromid und Golddoppelsalz verwandelt.

Hydrochloride. Die aus Atropin und aus Hyoscyamin erhaltenen Basen lieferten nach der Neutralisation mit Salzsäure je ein in glänzenden, weifsen Blättchen krystallisierendes Hydrochlorid, welches bei 237—239° C. schmolz. Beide Salze waren wasserfrei, beide konnten durch Chlornatrium aus ihren wässerigen Lösungen ausgeschieden werden. Apoatropinhydrochlorid schmilzt nach Merck bei 237—239° C., nach Hesse bei 236° C.

Die Analyse beider Hydrochloride ergab folgende Daten:

I. 0,1619 g Hydrochlorid aus Atropin erforderten zur Fällung 5,3 ccm $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung.

II. 0,179 g Hydrochlorid aus Hyoscyamin erforderten 5,8 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{17}H_{21}NO_2, HCl$
H Cl.	11,94	11,82	11,87

Hydrobromide. Die entsprechenden Hydrobromide bildeten weifse, glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, die bei 230—231° C. schmolzen. Apoatropinhydrobromid schmilzt nach Merck und nach Hesse bei 230° C. Die Analysen ergaben Folgendes:

I. 0,2917 g Hydrobromid aus Atropin lieferten 0,1571 g Ag Br.

II. 0,2522 g Hydrobromid aus Hyoscyamin lieferten 0,136 g Ag Br.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{17}H_{21}NO_2, HBr.$
HBr.	23,13	23,28	23,01

Golddoppelsalze. Die aus beiden Hydrochloriden dargestellten Goldsalze bildeten nach dem Umkrystallisieren aus heifsem Wasser feine, gelbe Nadeln, die bei 110—112° C. schmolzen. Apoatropingoldchlorid schmilzt nach Merck bei 110—111°, nach Hesse bei 112° C. Die Analyse dieser Doppelsalze ergab folgende Daten:

I. 0,2575 g Goldsalz aus Atropin enthielten 0,0824 g Au.
II. 0,2522 g Goldsalz aus Hyoscyamin enthielten 0,0810 g Au.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{17}H_{21}NO_2, HCl + AuCl_3$
Au.	32,00	32,12	32,17

Nach diesen Daten kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs das Essigsäureanhydrid unter obigen Bedingungen auf das Atropin und Hyoscyamin nicht acetylierend, sondern nur Wasser abspaltend eingewirkt hat. Bemerkenswert ist es, dafs beide Alkaloide hierbei ein und dieselbe Base liefern, welche identisch ist mit dem zunächst von Pesci durch Einwirkung von Salpetersäure auf Atropin dargestellten Apoatropin. Diese Beobachtungen, über welche ich bereits kurz in der Apotheker-Zeitung (8, 106) berichtete, stehen mit den späteren Angaben von O. Hesse[1]), dafs Atropin und Hyoscyamin durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit Säureanhydriden auf 85° C. in Apoatropin übergeführt werden, durchaus im Einklang.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Scopolamin.

Nach den am Atropin und Hyoscyamin gemachten Beobachtungen mufste es von Interesse sein, auch das Scopolamin der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von Natriumacetat, zu unterwerfen. Das unter den oben erörterten Versuchsbedingungen aus syrupartigem und auch aus krystallisiertem Scopolamin erhaltene Reaktionsprodukt zeigte durchaus keine Neigung zur Krystallisation, dasselbe wurde daher zur weiteren Charakterisierung zum Teil in ein Golddoppelsalz, zum Teil in die entsprechende Platinverbindung verwandelt.

Das durch direkte Fällung mit Goldchlorid erhaltene Doppelsalz bildete ein gelbes, amorphes, bei 178—179° C. schmelzendes

[1]) Annal. d. Chem. 277, 292.

Pulver, welches selbst in siedendem, salzsäurehaltigem Wasser nur sehr schwer löslich war. Die Analyse dieser Verbindung ergab einen Wassergehalt von 1,23 Proz. und einen Goldgehalt von 30,79 Proz. (auf getrocknete Substanz berechnet). Für ein Aposcopolamingoldchlorid: $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + AuCl_3$, würde sich ein Goldgehalt von 31,30 Proz. berechnen.

Das entsprechende Platindoppelsalz bildete einen amorphen, rötlichen Niederschlag, welcher beim Trocknen zum Teil krystallinische Beschaffenheit annahm. Derselbe enthielt, nach dem Trocknen bei 100°, 19,0 Proz. Pt, wogegen ein Aposcopolaminplatinchlorid: $[C_{17}H_{19}NO_3, HCl]_2PtCl_4$, 19,88 Proz. Pt erfordern würde.

Obschon die bei der Analyse des obigen Gold- und Platinsalzes ermittelten Werte annähernd mit denen im Einklang stehen, welche die entsprechenden Doppelsalze des Scopolamins verlangen (Au: 30,57; Pt: 19,16), so kann, unter Berücksichtigung der beiderseitigen Eigenschaften, jedoch von einer Identität derselben gar keine Rede sein. Vielmehr gewinnt es nach dem Verhalten des Golddoppelsalzes beim Umkrystallisieren den Anschein, als ob in demselben überhaupt keine einheitliche Verbindung vorliegt. Bei dem Umkrystallisieren desselben aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser resultierten gelbe, undeutlich krystallinisch ausgebildete Massen, die eine ganz andere Zusammensetzung besafsen, als das Ausgangsmaterial; gefunden H_2O: 3,86 Proz.; Au: 29,55 Proz.

Bei der geringen Krystallisationsfähigkeit, welche die fraglichen Gold- und Platinsalze besitzen, habe ich von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand genommen, sodafs ich es dahingestellt sein lassen mufs, ob in demselben, wie es den Anschein hat, ein Gemisch eines Acetylderivates und einer Apoverbindung des Scopolamins vorliegt. Jedenfalls geht jedoch aus diesen Beobachtungen hervor, dafs sich das Scopolamin gegen Essigsäureanhydrid anders verhält, wie das Atropin und das Hyoscyamin.

Glatter scheint sich der Uebergang des Scopolamins in Aposcopolamin unter dem Einflusse der konzentrierten Schwefelsäure zu vollziehen.

i-Scopolamin.

Als „i-Scopolamin" soll vorläufig ein Scopolamin bezeichnet werden, dessen Hydrobromid nahezu optisch inaktiv ist.

Bei der verhältnismäfsig leichten Löslichkeit des freien Scopolamins in Wasser versuchte ich diese Base als solche in der Weise zu isolieren, dafs ich die verdünnte wässerige Lösung des Scopolaminhydrobromids mit feuchtem Silberoxyd digerierte, die filtrierte, etwas silberhaltige Lösung zum Sirup eindampfte und letzteren alsdann mit Alkohol aufnahm. Beim freiwilligen Verdunsten dieser alkoholischen Lösung in einer flachen Schale machte ich die Beobachtung, dafs in dem allmählich resultierenden farblosen Sirup sich direkt nadelförmige Krystalle ausschieden, während bei dem durch Ausschütteln mit Aether aus alkalischer Lösung gewonnenen Scopolamin eine Krystallisation direkt nicht zu erzielen war.[1]) Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens dieses leichter krystallisierenden Scopolamins stellte sich jedoch heraus, dafs sich dasselbe, im Vergleich mit dem des Ausgangsmateriales, ganz aufserordentlich vermindert hatte. Durch Auflösen dieses schwach linksdrehenden Scopolamins in Alkohol, dem eine geringe Menge Kalilauge zugefügt war, trat selbst auch bei längerem Stehen eine weitere Abschwächung des Drehungsvermögens nicht mehr ein. Das feuchte Silberoxyd scheint somit den gleichen Einflufs auf die wässerige Lösung des Scopolamins auszuüben, wie dies von O. Hesse (Annal. d. Chem. 271, 121) für das Kalihydrat in alkoholischer Lösung beobachtet ist.

Da Hesse von den Eigenschaften dieses schwach linksdrehenden Scopolamins nur angiebt, dafs dasselbe ein in langgestreckten Blättern krystallisierendes Golddoppelsalz liefert, dessen Schmelzpunkt etwas höher als der des gewöhnlichen Scopolamingoldchlorids, nämlich bei 200° C., liegt, so mögen an dieser Stelle einige Beobachtungen Erwähnung finden, welche ich gröfstenteils bereits vor der bezüglichen Publikation dieses Forschers an der mit Hilfe von Silberoxyd dargestellten Base gemacht habe.

Das nach obigen Angaben erhaltene i-Scopolamin bildete farblose Nadeln oder sehr kleine, harte, durchsichtige Rhomboëder, welche im lufttrocknen Zustande bei 55—56° C. schmolzen. Den Schmelz-

---

[1]) In der jüngsten Zeit ist es allerdings Herrn W. Luboldt auch gelungen, derartige Lösungen durch Impfung mit einer Spur krystallisierten Scopolamins zur Krystallisation zu bringen und auf diese Weise dieses Alkaloid im krystallisierten Zustande in gröfserer Menge herzustellen. Herr Luboldt wird hierüber später berichten.

punkt des gewöhnlichen, stark linksdrehenden Scopolamins habe ich früher bei 59° C. gefunden.

Golddoppelsalz.

Das aus dem i-Scopolamin dargestellte Golddoppelsalz unterschied sich in den Löslichkeitsverhältnisssen und in der Krystallform kaum von dem gewöhnlichen Scopolamingoldchlorid. Auch in dem Schmelzpunkte 208—210° C. wurde keine wesentliche Differenz konstatiert, dagegen erschien dasselbe, namentlich bei dem direkten Vergleiche mit dem gewöhnlichen Scopolamingoldchlorid, etwas matter im Glanz und in der Farbe. Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab folgende Daten:

0,146 g enthielten 0,0447 g Au.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{31}NO_4, HCl + AuCl_3$
Au	30,61	30,57

Hydrobromid.

Eine sehr bemerkenswerte Verschiedenheit zeigt das Hydrobromid des i-Scopolamins von dem des gewöhnlichen Scopolaminhydrobromids.

Während letzteres durch eine solche Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist, dafs dessen wässerige Lösung fast bis auf den letzten Tropfen gut ausgebildete Krystalle liefert, dunstet die Lösung des i-Scopolaminhydrobromids zu einem syrupartigen Liquidum ein, aus welchem sich nur sehr langsam farblose, körnige Krystallmassen ausscheiden. Als sich die Menge dieser Krystalle nicht mehr vermehrte, wurden dieselben durch Pressen zwischen Thonplatten von der anhaftenden syrupartigen Mutterlauge befreit und hierauf zur weiteren Reinigung in starkem Alkohol gelöst. Auch aus dieser Lösung schieden sich erst dünne, blättrige Krystalle dann aus, wenn dieselbe durch freiwillige Verdunstung auf ein sehr kleines Volum eingeengt war. Die Analyse dieser Krystalle ergab folgende Daten:

0,3758 g verloren bei 100° 0,0063 g = 1,68 Proz. Wasser; beim Stehen an der Luft nahm das getrocknete Salz das ursprüngliche Gewicht wieder an.

0,346 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,167 g AgBr

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4, HBr$
Br. 20,54	20,83

Der Krystallwassergehalt und die Krystallform dieses Hydrobromids erlitten auch keine wesentliche Veränderung, als dasselbe nochmals aus Wasser umkrystallisiert wurde. Die Analyse der hierbei aus einer fast syrupartigen Flüssigkeit erhaltenen dünnen, anscheinend rhombischen Tafeln ergab Folgendes:

0,8058 g verloren bei 100° 0,0152 g = 1,88 Proz. H_2O.

0,342 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,167 g AgBr.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4, HBr$.
Br. 20,78	20,83

Die grofsen, glasglänzenden, tafelförmigen Krystalle des gewöhnlichen Scopolaminhydrobromids enthalten 3 Mol. Krystallwasser (12,3 Proz. H_2O), die bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure und bei 100° vollständig abgegeben werden.

Herr Privatdozent Dr. A. Partheil hatte die Güte, die spezifische Drehung dieses i-Scopolaminhydrobromids im Laurent'schen Halbschattenapparate zu bestimmen. Dieselbe wurde für das wasserfreie Salz, unter Anwendung einer wässerigen Lösung 0,7902 g zu 10,8164 g, vom spez. Gewicht 1,0239 bei 14,5° C., ermittelt als:

$$[a]_D = + 0{,}44^0.$$

Für die wässerige Lösung des gewöhnlichen Scopolaminhydrobromids fand Herr Partheil früher, bei annähernd gleicher Konzentration:

$$[a]_D = - 25^0\,43'.$$

Ueber weitere Versuche, welche ich nach verschiedenen Richtungen hin bereits mit diesem i-Scopolamin angestellt habe, werde ich in einer späteren Abhandlung berichten.

Auch die durch Einwirkung von Barythydrat aus dem Scopolamin gebildete Spaltungsbase, das Scopolin: $C_8H_{13}NO_2$, habe ich zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht. Da diese Versuche, welche zum Teil durch Herrn W. Luboldt zur Ausführung gelangten, noch nicht zum Abschlufs gediehen sind, so soll auch hierüber erst in einer späteren Publikation Mitteilung gemacht werden. Nur Folgendes sei als vorläufige Notiz an dieser Stelle erwähnt:

Scopolin ist eine tertiäre Base, die durch vorsichtige Oxydation mit Baryumpermanganat in eine sekundäre: $C_7H_{11}NO_2$ übergeht. Letztere liefert ein krystallisierbares Nitrosoderivat und

wird durch Jodmethyl wieder in Scopolin zurückverwandelt. Diese Basen stehen somit in ähnlicher Beziehung zu einander, wie das Tropin und das Tropigenin.

Scopolin enthält, im Einklange mit den Versuchen von O. Hesse, nur eine Hydroxylgruppe. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in Eisessiglösung bei 160° nicht wasserabspaltend. Hydroxylamin liefert kein Oxim. Auch ein Phenylhydrazon konnte bisher nicht isoliert werden. Die Produkte der erschöpfenden Methylierung, der Einwirkung von Jodwasserstoff und von Phosphorpentachlorid bilden noch den Gegenstand weiterer Untersuchung.

Bei der Ausführung der vorstehenden Versuche bin ich durch meine derzeitigen Herren Assistenten in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Ueber Gaultherin, ein neues Glykosid aus Betula lenta L.

Von Dr. Aug. Schneegans, Oberapotheker am Bürgerspital und J. E. Gerock, Apotheker in Strafsburg-Neudorf.

(Eingegangen den 2. IX. 1894.)

Im Jahre 1892 hatten wir eine Reihe von Untersuchungen über *Spiraea Ulmaria L.* [1]) durchgeführt, mit der Absicht denjenigen Körper zu isolieren, welcher bei der Destillation mit Wasser den Salicylaldehyd liefert. Das Ergebnis dieser Arbeit war nicht gerade unseren Erwartungen entsprechend. Es ergab sich, dafs wohl glykosidische Körper, welche sowohl den Aldehyd, als den hauptsächlich aus den Wurzeln mit auftretenden Salicylsäuremethylester liefern, vorhanden sind, anderseits aber, dafs die Menge dieser Substanzen eine sehr kleine ist. Die Reindarstellung konnte uns damals nicht gelingen.

Von weiteren Versuchen mit diesem zur Verarbeitung wenig günstigen Materiale standen wir sodann vorläufig ab.

Für den Salicylsäuremethylester allein liegen die Verhältnisse aber wesentlich günstiger, und wir wandten uns zunächst diesem zu. *Gaultheria procumbens L.* und *Betula lenta L.*, aus welchen in

---

[1]) Ueber Spiraea Ulmaria. Journal der Pharmacie von Els.-Lothr. XIX (1892), p. 3. vgl. Jahresb. 27. Jahrgang, 1892, p. 164.

Nordamerika das sogenannte Wintergrünöl gewonnen wird, und zwar in ansehnlichen Ausbeuten, konnten bessere Angriffspunkte abgeben.

Für letztere hatte schon 1844 Wm. Procter jun. in Philadelphia in einer in Folge der Arbeiten von Cahours über das Gaultheriaöl unternommenen Untersuchung[1]) die Existenz eines Glykosids, welches er Gaultherin benannte, dargethan. Er hatte es mittelst Alkohol aus der gepulverten Rinde ausgezogen und schliefslich als eine amorphe, gummiähnliche Substanz erhalten, die jedenfalls, auch nach seiner Ansicht, noch nicht rein war. Die Frage ist nun aber seitdem, allem Anscheine nach, liegen geblieben.

Anschliefsend an die Erfahrungen, die wir bei Spiraea gemacht haben, wurde zunächst in einer Reihe von Vorversuchen dargethan, dafs fertiges Oel in der Rinde nicht präexistiert, was Procter auch schon erwiesen hatte.

Im Laufe dieser Vorversuche fiel es aber auf, dafs rein alkoholische Tinkturen, mit 94prozentigem Alkohol hergestellt, immer den Geruch des Wintergrünöls besafsen, so dafs anzunehmen ist, dafs die Spaltung des Glykosids, so unerwartet dies auch ist, bereits in Gegenwart von starkem Alkohol eingeleitet wird. So kamen wir schliefslich darauf, wie weiter erörtert wird, die Extraktion der Rinde anstatt mit Spiritus allein, mit einer Lösung von Bleiacetat (15 Proz. vom Gewichte des Rohmaterials) in starkem Alkohol, auszuführen. Auf diese Weise wird das Ferment, welches die Spaltung des Glykosids bewirkt, von vornherein unwirksam gemacht. Die so gewonnene grünliche Tinktur riecht nun nicht mehr nach Gaultheriaöl. Nach dem Entfernen des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff, wird dieselbe durch Destillation eingeengt. Der braune Sirup wird in etwas absolutem Alkohol, der braungefärbte Substanzen zurückläfst, aufgenommen, und die helle Lösung mit ihrem mehrfachen Volumen Aether versetzt.

Es entsteht eine reichliche Fällung, die, zuerst weifs von Farbe, zu einer gelblichen, plastischen, klebrigen Masse sich zusammenthut. Diese wird nun wieder in starkem Alkohol aufgelöst und die Lösung

---

[1]) Observations on the volatile oil of Betula lenta, and on Gaultherin, a Substance which by its decomposition, yields that oil.
Amer. Journ. of Pharm. XV (New series IX) 1844 p. 249.

der freiwilligen Verdampfung überlassen. Die dicke Flüssigkeit durchsetzt sich nach und nach mit sternförmigen Gruppen von kurzen, prismatischen Krystallen Die Krystallisation wird durch Absaugen von der braunen Mutterlauge getrennt; durch zwei- oder dreimal wiederholtes Umkrystallisieren unter Behandlung mit Tierkohle gewinnt man schliefslich ein farbloses, als deutliche hübsche Krystallnadeln erscheinendes Produkt, welchem wir den von Procter angewandten Namen Gaultherin weiter beilegen wollen[1]).

Das Gaultherin ist in Wasser reichlich, im krystallisierten Zustande aber nur langsam löslich, in Alkohol hingegen leicht und schnell, auch wird es, ohne Zersetzung, von konzentrierter Essigsäure gelöst. In Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, ist dasselbe so gut, wie unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Gaultherin mit blafsrosa Färbung, die bald in braun und schliefslich in schwarz übergeht. Ein eigentlicher Schmelzpunkt kann nicht beobachtet werden. Wenig über 100° tritt schon der Geruch des Wintergrünöls auf, bei 120° ungefähr bräunt es sich, und es tritt vollständige Zersetzung ein, ehe ein richtiges Schmelzen wahrzunehmen ist. Die frischbereitete wässerige Lösung wird weder sofort, noch nach dem Erhitzen zum Kochen von Eisenoxydsalzen verändert, auch wirkt dieselbe in der Kälte nicht auf Fehling'sche Lösung. Beim Kochen damit tritt hingegen bald Ausscheidung von Kupferhydroxydul ein.

Beim Erwärmen mit kleinen Mengen von Mineralsäuren hingegen tritt der Geruch des Wintergrünöles sehr bald auf; die Flüssigkeit wird milchig trübe und setzt bei entsprechender Konzentration schwere Oeltropfen ab. Die wässerige Lösung reduziert nun energisch die Fehling'sche Lösung.

Das Gaultherin dreht in wässeriger Lösung die Polarisationsebene nach links. Es besitzt einen reinbitteren Geschmack, ohne dafs sich im Munde ein Geruch bemerkbar machte, es wird demnach

---

[1]) Nach den eigenen Angaben von Procter, die wir gegenwärtig zu kontrollieren nicht in der Lage sind, enthält die Gaultheria den Ester fertig gebildet, mithin kein entsprechendes Glykosid, so dafs wieder ein Fall von Mifsbenennung vorläge. Wir ziehen es aber dennoch vor diesen Namen beizubehalten, da die Bildung einer rationellen Benennung aus Zweckmäfsigkeitsgründen nicht zu empfehlen ist, und die nächstliegende Ableitung aus dem Namen der Pflanze bereits belegt ist.

nicht von den Speichelfermenten angegriffen. Ebensowenig wird es durch das Emulsin der süfsen Mandeln, noch auch durch die Diastase aus Malz gespalten.

Verdünnte Mineralsäuren hingegen spalten dasselbe beim Erwärmen glatt und rasch in Zucker und Salicylsäuremethylester. Dieselbe Spaltung tritt ein, wenn die wässerige Lösung des Gaultherins im zugeschmolzenen Rohre auf 130—140° für sich erhitzt wird. Im feuchten Zustande erleidet das Gaultherin langsame Zersetzung, was daran zu erkennen ist, dafs solche Präparate nach etlichen Tagen schwach nach Wintergrünöl riechen.

Die Elementaranalyse des farblosen, reinsten Gaultherins ergab folgende Resultate:

	I.	II.	berechnet für $C_{14}H_{20}O_9$. ($C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$)
C:	50.31	50.28	50.60
H:	5.99	6.22	6.02

Das Glykosid krystallisiert mit einem Molekul Wasser, welches beim Verweilen der Krystalle über Schwefelsäure im Exsiccator teilweise abgegeben wird. Dieser Umstand ist für Erhaltung genauer Zahlen bei der Analyse recht erschwerend. Bei gewöhnlicher Temperatur und unter Anwendung mäfsiger Erwärmung giebt das Gaultherin nur langsam und auch nicht vollständig das Krystallwasser ab. Bei etwas stärkerer Wärme machen sich bald Anzeichen von Zersetzung (Auftreten des Geruches nach Wintergrünöl) bemerkbar, sodafs obige Zahlen einem Produkte entsprechen, welches noch mit etwas anhängendem Wasser verunreinigt war.

Dieses Verhalten wird durch die Resultate einer Anzahl von Elementaranalysen illustriert, die vor der Wahrnehmung desselben ausgeführt worden waren und zwar mit Proben des Glykosids, welche längere Zeit im warmen Laboratorium über Schwefelsäure verweilt hatten. Der Kohlenstoffgehalt wurde zu 51,15, 51,35, 51,70 und 52,32 Proz. gefunden, welcher sodann verschiedenen Stadien des Krystallwasserverlustes entspricht. (Das krystallwasserfreie Glykosid:

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO\,OCH_3 \end{matrix} - H_2O = C_{14}H_{18}O_8$$

verlangt 53.50 Proz. Kohlenstoff).

Die Mutterlaugen, aus welchen dem Glykosid während mehrerer Monate, bei der niedrigen Temperatur des Eiskellers Gelegenheit

gegeben worden we[illegible] [illegible]ch krystallinisch abzuscheiden, und die bei weiterem Stehen unter denselben Umständen nichts mehr ausschieden, enthalten nur noch geringe Spuren von Gaultherin. Die Mutterlaugen sind in Wasser beinahe klar löslich, reduzieren die Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und geben beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure nur Spuren von Ester, sie bestehen demnach zum überwiegenden Teile aus Zucker. Dem ganzen Verhalten nach hat man es hier mit einem einzigen, einheitlichen Körper zu thun, aus welchem das Oel entsteht, und nicht, wie wir bei Spiraea Grund hatten anzunehmen, mit mehreren solchen Körpern.

Wie bereits weiter oben angedeutet worden ist, verhält sich der Körper, welcher die Spaltung des Glykosids bewirkt, in recht auffälliger Weise. Procter schon hat ihm die Eigenschaft nachgesagt, in Wasser unlöslich zu sein, was indessen kaum glaublich ist, da das Rindenpulver beim blofsen Befeuchten mit Wasser beinahe augenblicklich die Bildung des Esters am Geruche zu erkennen giebt. Eine Darstellung dieses Ferments haben wir nicht versucht, hingegen die Beobachtung gemacht, dafs die alkoholischen Tinkturen bald den Geruch des Wintergrünöls aufwiesen, und dafs sich diese Zersetzung des Glykosids beim Eindampfen der Tinkturen anscheinend fortsetzte, indem die Dämpfe beständig den erwähnten Geruch besafsen. Ein gänzliches Verschwinden des Glykosids war, wenigstens bei der Art der Bearbeitung, allerdings nicht zu konstatieren, immerhin aber ist die Thatsache der Zersetzung festgestellt.

Wir haben die mannigfaltigsten Versuche angestellt, um diese Zersetzung zu umgehen. Erhitzen im Trockenschranke auf 110° während mehrerer Stunden, Einwirkung von Sublimatlösung u. s. w. erwiesen sich als ohne jeden Einflufs. Eintragen des Pulvers in kochendes Wasser bei der Destillation zeigte eine merkliche Verminderung in der Esterausbeute, so dafs anzunehmen ist, dafs der spaltende Stoff unter diesen Umständen in seiner Wirkung behindert ist. Schliefslich erwies sich das Bleiacetat in alkoholischer Lösung als das einfachste und zuverlässigste Mittel, die Zersetzung zu verhindern.

P r o c t e r hat sein unreines Präparat, welches wohl zur Hauptsache aus Zucker bestanden haben wird, mit Barytwasser behandelt,

und zwar so, dafs er die Mischung während kurzer Zeit kochte. In der mittelst Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreiten Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure das kombinierte Baryum gefällt und die erhaltene Lösung mit Bleicarbonat behandelt. Nach dem Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff erhält man nun nach Procter eine von ihm Gaultherinsäure (gaultheric acid), genannte Verbindung, die er durch Eindampfen der Lösung als amorphe, gummiähnliche Masse erhielt, in welcher er Andeutung von Krystallisation bemerkt haben will. Diese Angaben waren von vornherein verdächtig, weil bei der sonst wahrgenommenen relativ geringen Beständigkeit des Gaultherins vom Barytwasser wohl eine andere Wirkung zu erwarten war. Die sorgfältige Wiederholung der Procter'schen Versuche ergab denn auch, dafs derselbe das Opfer einer Täuschung gewesen ist. Blofses Aufkochen mit Barytwasser zersetzt das Gaultherin sofort, unter Verseifung des Esterantheils, wie vorauszusehen war. Die Flüssigkeit enthält, neben dem Methylalkohol, nur Zucker und salicylsaures Baryum. Was Procter als Gaultherinsäure ansah, ist demnach ein Gemenge von Zucker und Salicylsäure, welches nicht krystallisiert, wie ja in der Natur der Sache liegt.*) Auch stimmt alles damit überein, was von ihm darüber angegeben wird, mit Ausnahme der angeblichen Eigenschaft, bei der Destillation mit verd. Schwefelsäure Wintergrünöl zu geben. Wie Procter dazu kommen konnte, ist nicht ersichtlich. Vielleicht hat er den Ester an der Eisenreaktion des Destillats, welches mitübergegangene Salicylsäure enthält, erkennen wollen.

Sogar bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt Barytwasser das Gaultherin nach kurzer Zeit.

Es wird nicht uninteressant sein, an der Hand der bei dieser Untersuchung gewonnenen Daten einen Rückblick auf die frühere Arbeit über Spiraea zu werfen. Die kleine Menge von Glykosid, welche dort thatsächlich (aus der Oelausbeute abzuleiten) vorhanden sein kann und die obendrein in grofsen Mengen von sonstigen durch Alkohol aus dem Rohmaterial ausgezogenen Stoffen, von welchen eine Trennung auf einfache Weise nicht gelingen wollte, verdünnt

*) Höchstens, dafs die Salicylsäure unter solchen Umständen mit der Zeit in der Masse krystallisieren könnte, was die Krystallanzeichen Procters erklären würde.

waren, hatte jedenfalls unter ganz ähnlichen Einflüssen, wie jetzt bei Betula festgestellt, eine Zersetzung erfahren. Wir hatten nämlich, in der Meinung die durch die früheren Ansichten begründet war, die Glykoside durch starken Alkohol unversehrt ausziehen zu können, die so erhaltenen Tinkturen erst nachträglich, zum Zwecke der Reinigung, mit Bleiacetat behandelt, als aller Wahrscheinlichkeit nach wenigstens der gröfste Teil des gesuchten Körpers bereits zersetzt war. Ein Anzeichen dieser Zersetzung aus dem Auftreten des spezifischen Geruchs des Spaltungsprodukts war dort nicht zu haben, wie im vorliegenden Falle, erstens wegen der kleinen Menge desselben und besonders wegen der gleichzeitigen Anwesenheit sonstiger aromatischer Körper (Vanillin, Piperonal, Cumarin u. s. w.) deren Geruch überwiegt und die bei der Verarbeitung fortwährend zugegen sind. Manche kleine Beobachtungen, die wir uns damals nicht zurechtzulegen vermochten, fänden auf diese Weise eine recht einfache und annehmbare Erklärung.

Fassen wir zum Schlusse die Resultate dieser Arbeit zusammen, so sind es vornehmlich drei Punkte, die in Betracht kommen.

Zunächst die Reindarstellung des Gaultherins, welches in interessanter Weise sich neben das Salicin, das Glykosid des Salicylalkohols, und das Helicin, welches als Glykosid des Salicylaldehyds, bisher nur auf künstlichem Wege erhalten worden ist, stellt. An dem Vorhandensein eines Salicylaldehydglykosids in Spiraea ist nicht zu zweifeln, und wird es Gegenstand einer nächsten Arbeit sein, mit Hilfe der neugewonnenen Gesichtspunkte, dasselbe zu isolieren und festzustellen, ob es mit dem Helicin aus Salicin identisch sein wird. Zur Vervollständigung der Gruppe fehlt noch ein Glykosid der Salicylsäure. Es steht zu zweifeln, ob ein solches besteht, aus dem Grunde, weil die Oxydation des Salicins zunächst nur Helicin giebt, ohne die zweite Stufe, die Verwandlung des Aldehydkomplexes in das Säureradikal, zu erreichen. Stärker wirkende Oxydation zerstört dann das Helicin. Auch hat es eher den Anschein als ob die kleinen Mengen von Salicylsäure, die bei Spiraea z. B. gefunden werden, einfach im freien Zustande sich befinden. Als weiteren Grund kann man anführen, dafs Barytwasser schon bei mäfsiger Einwirkung nicht nur den Methylrest abspaltet, sondern sofort auch den Zerfall des Glykosids selbst veranlafst.

Sodann die auffallende Thatsache eines Fermentes, welches in alkoholischer Lösung auf das Glykosid einwirkt, viel langsamer als in Gegenwart von Wasser allerdings. Wir sind nicht in der Lage, aus materiellen Gründen, Näheres darüber zu berichten, doch wird es sich verlohnen, diese Frage für sich einmal aufzunehmen.

Schliefslich haben wir festgestellt, dafs Procter's Gaultherinsäure nicht existiert.

Es war unsere Absicht, die Publikation dieser Arbeit zu verzögern, bis wir eine etwas eingehendere chemische Untersuchung des neuen Körpers hätten durchführen können. Diese mufs vorläufig, aus Mangel an Material, ausbleiben. Eine eigens zum Zwecke der Glykosidgewinnung aus Amerika bezogene Quantität der Betularinde hat uns eine unangenehme Enttäuschung bereitet, dadurch dafs sie sich, im Gegensatze zu der ersten Portion, welche zufriedenstellende Ausbeute geliefert hatte, als äufserst arm an Gaultherin erwies. Ob die Einsammlungszeit daran Schuld ist, oder ob der gröfsere Teil vielleicht schon Zersetzung erfahren hatte, läfst sich nicht entscheiden.

Strafsburg i. E., den 1. September 1894.

Ueber die Identität von Sophorin und Cytisin.

Von Dr. P. C. Plugge, Professor in Groningen.

(Eingegangen den 9. IX. 1894.)

Schon früher habe ich in einer vorläufigen Mitteilung [1]) über das Alkaloid von *Sophora tomentosa L.* behauptet, dafs diese Basis sehr wahrscheinlich identisch ist mit dem Alkaloid des Cytisus, dem Cytisin.

Die geringe Quantität — 0,4 g unreines Alkaloid —, die mir damals zu Gebote stand, wurde dazu benutzt einige Versuche über die Natur der physiologischen oder toxischen Wirkung anzustellen, wie auch zu einigen chemischen Reaktionen. Namentlich auf Grund der physiologischen Wirkung und darunter zumal wegen der wahrgenommenen sich centrifugal verbreitenden Para-

---

[1]) Dieses Archiv. 1891 S. 561 und Arch. exp. Pathol. u. Pharmac. 1893 S. 313.

lysis, sprach ich die Wahrscheinlichkeit einer Identität aus. Eine ausführlichere Untersuchung, wodurch der endgültige Beweis für die vermeintliche Identität geliefert werden könnte, mufste aber aufgeschoben werden, bis ich über eine gröfsere Quantität Material verfügen konnte.

Dr. Treub, der Direktor von „'s Lands Plantentuin" zu Buitenzorg (Java), der mir zu Anfang des vorigen Jahres mehr als 10 kg ausgezeichneter Samen von *Sophora tomentosa* schickte — wofür ich ihm auch hier meinen herzlichen Dank abstatte — setzte mich durch sein freundliches Wohlwollen in Stand, diese Untersuchung fortzusetzen und die früher vermutete Identität erwähnter Basen aufser Zweifel zu setzen.

Bei diesen Untersuchungen leistete mir mein Assistent, Herr K. Gorter, in bedeutendem Mafse Hilfe, wofür ich auch ihm meinen Dank bezeuge.

Quantitative Bestimmung des Sophorins.

Um nachzusehen, wie grofs der Alkaloidgehalt in den mir geschickten Samen war, wurde auf folgende Weise eine quantitative Bestimmung ausgeführt. Von dem vorher bei 50° C. getrockneten Pulver der Samen wurden 5 g mit einer gleichen Quantität Aetzkalk und soviel Wasser gemischt, dafs ein dicker Brei entstand. Dieser Brei wurde auf dem Wasserbade ausgetrocknet und darauf in einem Soxlet'schen Apparat mit Chloroform ausgezogen. Von der auf diese Weise erhaltenen Lösung wurde das Chloroform abdestilliert, der Rückstand mit warmem Wasser ausgezogen und diese Lösung zur Trennung von etwas Fett filtriert. Die also erhaltene Lösung von Sophorin wurde titriert mit $^1/_{100}$ normaler Schwefelsäure und Lackmustinktur — bereitet nach Lüttke's[1]) Vorschrift

Das Resultat war, dafs 54,35 ccm $\frac{n}{100}$ H_2SO_4 verbraucht wurden, woraus folgt, dafs die Sophorasamen 2,065 Proz. Sophorin enthalten.

Für diese Berechnung wurde angenommen, dafs die Alkaloide in der That identisch sind, dafs Sophorin die Zusammensetzung

[1]) Fres. Zeitschrift f. anal. Chemie, 1893.
— als Indikator.

$C_{11}H_{14}N_2O = 190$ besitzt, und seinem neutralen Sulfat die Formel $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4$ zukommt. Dafs in letzterem Falle die angewandte einfache Methode wirklich zuverlässige Resultate liefert, davon hatte ich mich vorher überzeugt, sowohl dadurch, dafs ich die Titrierung mit reinem Cytisin ausführte, wie durch die Bestimmung des Alkaloids in den Samen von *Cytisus Laburnum* nach derselben Methode. Dabei wurde nämlich folgendes Resultat erzielt:

I. 103 mg vorher getrockneten Cytisins, in Wasser gelöst und mit Lackmustinktur gefärbt; wir verbrauchten 53,7 ccm $\frac{n}{100}H_2SO_4$ = 102,03 mg,

II. 64 mg getrockneten Cytisins; wir verbrauchten 32,75 ccm $\frac{n}{100}H_2SO_4$ = 62,22 mg.

III. 10 g Pulver von Cytisussamen, vorher bei 50° C. getrocknet, wurden mit Aetzkalk und Wasser zu einem dicken Brei angerührt, nach dem Austrocknen in einem Soxlet'schen Apparate mit Chloroform ausgezogen und weiter behandelt, wie bei der Bestimmung des Sophorins erwähnt worden ist. Verbraucht wurde 95,2 ccm $\frac{n}{100}H_2SO_4$ = 1,808 Proz. Cytisin in den Samen.

Darstellung des Sophorins.

Zur Darstellung des Sophorins wurden die bei circa 60° getrockneten Samen zu einem feinen Pulver gemahlen und dieses mit 60prozentigem Alkohol, dem anfangs ein wenig Essigsäure beigefügt war, fünfmal deplaciert. Dabei blieb der Alkohol jedesmal 24 bis 48 Stunden mit dem Pulver in Berührung, alsdann wurde vom gesammelten Infus der Alkohol abdestilliert, der wiederum bei einem folgenden Auszug benutzt wurde. Da die Flüssigkeit des fünften Auszugs nur noch sehr unbedeutende Reaktion mit Jod-Jodkalium und Kaliumquecksilberjodid lieferte, wurde das Ausziehen nicht länger fortgesetzt.

Die vereinigten wässerigen Auszüge, welche nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückgeblieben waren, wurden jetzt gereinigt durch aufeinanderfolgendes Präzipitieren mit neutralem und basischem Bleiacetat und weiter, indem das Filtrat der letzterwähnten Präzipitierung mit einem geringen Ueberschufs Ammoniak vermischt wurde, wodurch noch eine sehr voluminöse eigelbe Fällung eintrat. Die von neuem filtrierte Flüssigkeit wurde darauf zum grofsen Teil durch Zusatz von Natriumsulfatlösung und endlich vollständig durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas vom Blei befreit.

Das klare, licht rheinweingelb gefärbte Filtrat wurde nun auf einem Wasserbad zu einem dünnen Syrup verdunstet, der hierbei wiederum eine braune Farbe annahm. Diese syrupartige, sauer reagierende Flüssigkeit wurde fünfmal, in einem Scheidetrichter, mit Chloroform ausgeschüttelt und die nach Abdestillierung dieses Chloroforms verbleibende schwarzbraune Flüssigkeit, worin auch ein Teil des Alkaloids übergegangen war, aufbewahrt als: Rest aus dem Chloroformauszug der sauren Flüssigkeit. Darauf wurde die saure Flüssigkeit mit so viel starker Natronlauge vermischt, dafs sie nicht nur Lackmus blau, sondern auch Phenolphthaleïn stark rot färbte. Diese alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde hierauf von neuem mit Chloroform ausgeschüttelt und von den Ausschüttelungen jedesmal durch Destillierung das Chloroform zurückgewonnen.

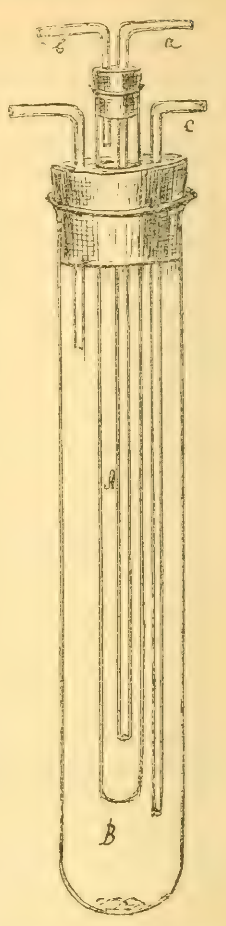
Das nach der Verdunstung des Chloroforms Zurückbleibende wurde in absolutem Alkohol aufgenommen und diese Flüssigkeit mit 50prozentiger Salpetersäure vermischt, wodurch sogleich eine reichliche Ausscheidung von krystallinischem Sophorinnitrat stattfand. Durch Umkrystallisieren mit kochendem Wasser, wiederholtes Freimachen des Alkaloids und Umsetzung ins Nitrat wurde schliefslich ein gut krystallisiertes, weifses Sophorinnitrat erhalten. Aus den alkalisch reagierenden, gereinigten Auszügen erhielt ich auf diese Weise ca. 50 g reinen Nitrats.

In völlig gleicher Weise hatte ich aus Samen von *Cytisus Laburnum* reines Cytisin bereitet, welches zu den folgenden vergleichenden Untersuchungen verwendet wurde.

Eigenschaften des Sophorins.

Das reine Sophorin, das nach der Verdunstung einer Lösung in Chloroform zurückbleibt, bestand aus einer strahlenförmig krystallinischen Masse feiner Nadeln; nach Ausscheidung aus der Lösung in Chloroform durch Ueberschichten mit Aether und ruhiges Stehenlassen wird es in gröfseren Nadeln erhalten, die grofse Neigung zeigen, sich an feuchter Luft gelb zu färben.

Schmelzpunkt. Das vorher bei 90° getrocknete Sophorin, das bei dieser Temperatur auch die aufgenommene Kohlensäure abgegeben hat, besitzt, wiederholten Experimenten zufolge, einen Schmelzpunkt von 152—153° C. Auch Cytisin schmilzt nach den übereinstimmenden Angaben van de Moer's und Partheil's bei 152—153°.



S u b l i m i e r b a r k e i t. Sophorin läfst sich, ebensowie Cytisin, ziemlich leicht sublimieren, wenn man dabei die von v a n d e Moer für letzterwähntes Alkaloid angegebenen Vorsichtsmafsregeln beachtet. Sehr schöne federförmige, für die zwei Alkaloide völlig gleiche Krystalle erhielt ich, indem ich die Sublimation ausführte, in einem modifizierten L a n d o l t 'schen[1]) Apparate, der aus einem engen Reagierrohre A und doppelt durchbohrtem Kork bestand, durch welches durch die Röhren a und b ein Strom kalten Wassers geleitet werden konnte. Dieser Abkühlapparat war in ein weiteres Reagierrohr B eingesenkt, worin durch die Röhre C ein Strom v ö l l i g t r o c k n e n Kohlensäuregases geleitet werden konnte, während das auf dem Boden dieser Röhre befindliche Alkaloid vorsichtig von einer kleinen Gasflamme erhitzt wurde.

L ö s l i c h k e i t. Die Löslichkeit des Sophorins wurde nicht quantitativ bestimmt, da schon die qualitative Untersuchung hinreichend auf Aehnlichkeit deutete. Es zeigte sich, dafs Sophorin, ebensowie Cytisin, sehr leicht löslich war in Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol, Chloroform und Essigäther, wenig löslich in Amylalkohol, Benzol und sogen. pharmaceutischem Aether, unlöslich in absolutem Aether, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Auch die Löslichkeit der Sophorinsalze zeigte, insofern sie untersucht wurde, Uebereinstimmung mit der der gleichnamigen Cytisinsalze. Das monoklinisch krystallisierte Nitrat ist, ebenso wie das des Cytisins, fast unlöslich in absolutem Alkohol und läfst sich leicht aus kochendem Wasser umkrystallisieren.

O p t i s c h e s D r e h u n g s v e r m ö g e n. Sophorin und seine Salze drehen die Polarisationsfläche, ebenso wie Cytisin und seine Salze, nach l i n k s.

Bei einer Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens von Lösungen der wasserfreien Nitrate von Sophorin und Cytisin erzielte ich folgende Resultate:

---

[1]) Ber. XVIII. (1885) S. 57.

Bei Sophorinnitrat für $\left[a\right]_D = \frac{100\,d}{l\,c} = 93^0{,}32'$

Bei Cytisinnitrat „ $\left[a\right]_D =$ „ $= 93^0{,}26'$

Hierbei war $c = 5$, $l = 2$, $t^0 = 10^0$ C und $\alpha = 9^0 21',2$ resp. $9^0 20',6$.

Lichtbrechung. Bei der Bestimmung des Refraktionskoëffizienten zweier gleich starken Lösungen Sophorin- und Cytisinnitrats im Refraktometer (für Chemiker) Pulfrich's fand ich in beiden Fällen, für $c = 5$ und $t = 8^0$ C, den abgelesenen Winkel $= 63^0{,}30'$, woraus für beide der Refraktionskoëffizient 1,34449 berechnet wurde.

Reaktionen. Bei dem ausführlichen Studium des Verhältnisses gegen Reagentien wurden vergleichende Versuche, sowohl mit den freien Alkaloiden, sowie auch mit den Lösungen der Nitrate gleicher Stärke angestellt. Aus folgender Tabelle zeigt sich die Uebereinstimmung.

Reagentien	Freies Cytisin	Freies Sophorin
1. Konzent. H_2SO_4 .	in d. Kälte u. bei Erwärmung farblos	ebenso
2. Erdmann's Reagens . . .	färbt orangegelb	„
3. Konz. HNO_3, dann alkohol. KOH .	in der Kälte farblos, bei Erwärmung rotgelb, durch alkoh. KOH etwas dunkler	„
4. Konz. H_2SO_4 und Zucker	keine Reaktion	„
5. Konz. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ . . .	„ „ nach einigem Stehen grün	„
6. Konz. H_2SO_4 und Ceriumoxydul .	keine Reaktion	„
7. Konz. H_2SO_4 und Vanadinsäure .	„ „	„
8. Fröhde's Reagens	„ „	„
9. Eindünsten mit verd. H_3PO_4 . .	„ „	„
10. Eindünsten mit verd. H Cl. . .	es bleibt schwach gelb gefärbter Rest übrig	„
11. Calciumhypochlorit	führt keine Veränderung herbei .	„
	Lösung von Cytisinnitrat 0,5 Proz.	Sophorinnitrat
13. $PtCl_4$, $_2HCl$-Lösung	präzipitiert nicht sogleich, doch nach einigem Stehen scheiden sich fächerförmig vereinigte Krystallnadeln aus	ebenso

Reagentien	Freies Cytisin	Sophorin-nitrat
14. $AuCl_3$	verursacht sogleich ein orangegelbes Präzipitat, das nach einiger Zeit krystallinisch wird.	ebenso
15. Pikrinsäure . . .	rein gelbes Präzipitat, das nach kurzem Stehen in langen Nadeln krystallisiert	„
16. $HgCl_2$-Lösung . .	kein Präzipitat	„
17. Tanninlösung . .	„ „	„
18. Chlorwasser . .	keine Reaktion	„
19. de Vry-Sonnenschein's Reagens	ein gelbweiſses, amorphes Präzipitat	„
20. Jodjodkadmium .	verursacht ein weiſses Präzipitat, von dem sich nach einiger Zeit herausstellt, daſs es aus zu Bündeln vereinigten Nadeln besteht	„
21. Jodkalium-Jodwismut	ein orangerotes Präzipitat . . .	„
22. Phosphorwolframsäure	„ weiſses, amorphes Präzipitat	„
23. Jodjodkalium . .	„ rotbraunes Präzipitat . . .	„
24. Jodkalium-Jodquecksilber . .	ein gelbweiſses, anfangs amorphes Ppt., später krystallinisch. Diese konzentrisch und bündelförmig vereinigten Nädelchen sind löslich in warmem Wasser und setzen sich daraus bei Abkühlung in schönen Bündeln ab . . .	„
25. Ditmar'sches Reagens (Chlorjod)	keine Reaktion, selbst die Lösung, die 5 Proz. Cytisinnitrat enthält, wird nicht präzipitiert. Dieses negative Verhältnis ist in Rücksicht auf den Wert, welchen Ditmar darauf legt, nicht ohne Bedeutung	„
26. Bromwasser .	erzeugt, in geringer Quantität zugefügt, eine weiſse Trübung, die sich bei Umschütteln wieder löst, fügt man mehr Reagens hinzu, so entsteht ein orangerotes Präzipitat, das nach einem Tag Stehen zeigt, daſs es aus Gruppen mikroskopisch feiner Krystallnädelchen besteht	„
27. van de Moer's Reaktion. (Fe_2Cl_6 und H_2O_2)	Auch diese für das Cytisin so charakteristische Reaktion, wurde bei Sophorin völlig gleich befunden	„

Die spektroskopische Untersuchung der beiden prächtig blau gefärbten Flüssigkeiten (27) gab für Lösungen gleicher Konzentration, vollständig das nämliche Resultat. Charakteristische Absorptionsstreifen wurden in diesem Spektrum nicht gefunden.

Zusammensetzung des Sophorins.

Zur Bestimmung der prozentischen Zusammensetzung des Sophorins wurden einige Elementaranalysen gemacht. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen geschahen durch Verbrennung in einer offenen Röhre mit Löwe'schem Quecksilberventil, während zur Kontrolle auch noch Bestimmung des Kohlenstoffs auf dem nassen Wege nach Josef Messinger statt fand. Die Bestimmung des Stickstoffgehalts fand statt nach der Methode von Dumas.

Folgende Resultate wurden erzielt:

I.	0,2364 g	Sophorin	lieferten	0,6060 g CO_2	und	0,1258 g H_2O
II.	0,2178 g	„	„	0,5654 g „	„	0,1372 g „
III.	0,2073 g	„	„			0,1487 g „
IV.	0,2114 g	„	„	0,5408 g „	„	0,1352 g „
V.	0,20017 g	„	„	0,5125 g „	„	0,148 g „
VI.	0,2030 g	„	„	0,5360 g „		nach Messinger
VII.	0,2150 g	„	„	0,5480 g „	„	„
VIII.	0,4111 g	„	„	55 ccm Stickstoff bei t = 22° C.		H = 760 mm.

Also gefunden:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII	VIII.
C	69,92	70,80	—	69,77	69,29	70,42	69,55	
H	7,18	7,00	7,97	7,11	7,91	—	—	
N	—	—	—	—	—	—	—	15,13

Für die Formel $C_{11} H_{14} N_2O$ berechnet man: C 69,47, H 7,36 und N 14,73.

Obgleich also auch die durch die Elementaranalyse gefundenen Ziffern mit denen des Cytisins übereinstimmen, und daher die Formel $C_{11} H_{14} N_2O$ auch für das Sophorin höchst wahrscheinlich erschien, wurde doch durch Analyse des Platin- und Golddoppelsalzes, durch Titrieren des freien Alkaloids mit $\frac{n}{100}$ $H_2 SO_4$, und endlich durch Bestimmung des Moleculargewichtes aus der Steigung des Siedepunktes einer Lösung in absolutem Alkohol, die Richtigkeit dieser Formel weiter bestätigt.

Sophorin-Platinchlorid: $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$.

Aus einer möglichst neutral reagierenden Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes wurde durch Zusatz von Platinchlorid-chlorwasserstoff, ein rötlich gelbes Präzipitat ausgeschieden. Aus Wasser umkrystallisiert, bildete es rotgelbe Krystallnädelchen. Bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gaben die Platinbestimmungen folgendes Resultat:

Pt — Doppelverb.	Quantität Pt	Pt in Proz.	Atomgewichte
I. 158,5 mg	39,3 mg	24,80	Pt = 194,3
II. 352,2 mg	88,1 mg	25,01	Cl = 35,37

Berechnet für die Formel: $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$ = 24,64 Proz. Pt.

Auch aus der sauer reagierenden Lösung des salzsauren Sophorins wurde durch Platinchlorid ein Präzipitat ausgeschieden. Die Platinbestimmungen zweier also bereiteten Doppelverbindungen gaben ein Resultat, woraus erhellte, dafs diese Präzipitate aus einer Mischung von Mono- und Disophorinplatinchlorid: $C_{11}H_{14}N_2OH_2PtCl_6$ und $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$, bestanden:

Pt — Doppelverb.	Quantität Pt	Pt in Proz.	Berechnet f. d. Formel:
I. 332,4 mg	91,4 mg	27,497	$C_{11}H_{14}N_2OH_2PtCl_6$
II. 186,4 mg	47,1 mg	25,27	32,44 Proz. Pt

Bei fortgesetzten Versuchen gelang es uns auch das Monosophorinplatinchlorid rein zu erhalten. Bei Identität der Basen und in Rücksicht auf das was Partheil für die gleichnamige Cytisinverbindung fand, würde die Formel: $C_{11}H_{14}N_2O, H_2PtCl_6 + 2^1/_2 H_2O$ für diese Verbindung passen, d. h. ein Wassergehalt von 7,52 Proz. und ein Platingehalt, in der trocknen Verbindung, von 32,44 Proz. Wir fanden im Salze, das während der Nacht über Schwefelsäure aufbewahrt worden war, und dadurch vielleicht Spuren Krystallwasser verloren hatte, folgende Daten:

Pt — Doppelverb.

I. 284,9 mg verloren beim Trocknen bei 100° C 19,5 mg oder 7,35 Proz. Wasser.

II. 256,9 mg wasserfreie Verbindung gab 86,1 mg oder 32,44 Proz. Platin.

Sophoringoldchlorid: $C_{11}H_{14}N_2OHAuCl_4$.

Dieses Salz wurde bereitet durch Präzipitierung einer Lösung des Nitrats mit Goldchloridlösung. Der gelbe, krystallinische Niederschlag wurde auf Asbest in Gooch'schem Filtriertiegel ge-

sammelt, unter Luftverdünnung mit Wasser abgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° zu konstantem Gewicht verbrannt.

Au — Doppelverb.	Quantität Au	Au in Proz.	Atomgewichte
I. 342,3 mg	126,4 mg	36,93	Au = 196,2
II. 364,6 mg	135,1 mg	37,05	Cl = 35,37

Berechnet für die Formel: $C_{11} H_{14} N_2 O H Au Cl_4$ = 37,11 Proz. Au.

Titrierung von Sophorin mit $^1/_{10}$ Norm. $H_2 SO_4$.

Die Formel $C_{11} H_{14} N_2O$ für Sophorin annehmend, sowie für das neutral reagierende Sulfat die Formel $(C_{11} H_{14} N_2O)_2 H_2 SO_4$, mufste 1 ccm $\frac{n}{10}$ $H_2 SO_4$ = 0,019 Sophorin entsprechen. Zu diesem Versuch wurden 161,4 mg reinen Sophorins in etwas Wasser gelöst und diese Lösung mit Lackmustinktur als Indikator titriert. Wir verbrauchten 8,37 $\frac{n}{10}$ $H_2 SO_4$ = 159,03 mg Sophorin.

Durch das hier erhaltene Resultat wurde also auch die Richtigkeit unserer anfangs erwähnten quantitativen Bestimmung des Sophorins bestätigt.

Bestimmung des Molekulargewichts des Sophorins, nach der Siedemethode.

Dazu wurde die letzte Aenderung des Beckmann'schen Apparates benutzt. Als Lösungsmittel wandte ich absoluten Alkohol an. Der Barometerstand blieb während dieser Untersuchung unverändert. Die Berechnung geschah nach der bekannten Formel: $m = 100 K_s \frac{g}{G (t' - t)}$, und gab folgendes Resultat:

G Gramm Lösungsmittel	g Gramm Sophorin	(t' — t) Kochpunkts-erhöhung	Ks Molek. Constante von Alkohol	m Molekular-gewicht von Sophorin
I. 7,5188	2,2644	0,204° C.	11.5	198,5
II. 7,5188	0,3841	0,303° „	11,5	193,5
III. 7,5188	0,4470	0,380° „	11,5	179,2

Auch dieses Resultat zeugt, im Verein mit allem Vorhergehenden, für das Molekulargewicht 190, das der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ entspricht[1]).

Methylsophorin und Methylcytisin.

Um die Identität von Sophorin und Cytisin noch näher zu beweisen, wurden auch noch das Methylsophorin und Methylcytisin dargestellt und von den Platin- und Golddoppelverbindungen dieser alkylierten Basen der Gehalt an Pt und Au bestimmt.

Jodwasserstoffsaures Methylsophorin und jodwasserstoffsaures Methylcytisin.

Ungefähr 3,5 g reinen Sophorins wurden mit 15 bis 16 g Methyljodid in einem Druckfläschchen übergossen und damit einige Stunden in siedendem Wasser erhitzt. Die so erhaltene harte Krystallmasse wurde fein gerieben und danach durch Erwärmung auf dem Wasserbade von überschüssigem Jodmethyl gereinigt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich ein farbloses Methylsophorin-Hydrojodid, das erst analysiert werden konnte, nachdem es viele Tage in einem Exsiccator aufbewahrt worden war. Dies mag wohl die Ursache gewesen sein, dafs ich in diesem Salze — ebensowie in dem auf gleiche Weise bereiteten jodwasserstoffsauren Methylcytisin — weniger Wasser fand, als von Partheil für letztgenannte Verbindung angegeben wird. Ich beschränkte mich denn auch auf die Bestimmung des Jodgehalts in den zwei wasserfreien Verbindungen und fand dabei folgendes:

0,544 g Methylcytisin-Hydrojodid lieferte 0,3829 g Ag J, woraus sich ein Gehalt an Jod von 38,03 Proz. berechnet.

0,4075 g Methylsophorin-Hydrojodid lieferte 0,2861 g Ag J, = 38,0 Prozent (Atomgewicht: Ag = 107,66, J = 126,54).

Berechnet für die wasserfreie Verbindung $C_{11}H_{13}N_2O . CH_3HJ$ ein Gehalt von 38,16 Proz. Jod.

---

[1]) In dem Streite über die Formel des Cytisins, $C_{11}H_{14}N_2O$ nach Partheil und $C_{11}H_{16}N_2O$ nach van de Moer, mufs ich mich also auf die Seite des erstgenannten Forschers stellen. Offenbar hat van de Moer, indem er seine Verbrennungen in geschlossenen Röhren ausführte, was geringere Gewähr leistet für vollkommen trockene Stoffe, ein wenig Wasser zu viel gefunden.

Lichtbrechung.

Die Bestimmung des Refraktionskoëffizienten der beschriebenen übereinstimmenden Verbindungen, ausgeführt mit Lösungen in Wasser, die 10 Proz. der Verbindung enthielten, im Pulfrich-schen Apparat lieferte folgende Resultate:

Methylcytisin-Hydrojodid-Lösung = 61° 39′ oder 1,35418.
„ sophorin- „ „ = 61° 38′ „ 1,35436.

Optisches Drehungsvermögen. Die Untersuchung mit dem Laurent'schen Polarisationsapparat bewies, dafs auch diese Methylderivate linksdrehend sind. Da die Lösungen, die zur Bestimmung der spezifischen Rotation gebraucht wurden, nicht völlig farblos waren, konnte die Ablesung nicht scharf geschehen und kann ich nur annäherungsweise angeben, dafs für $c = 1,66$ und $l = 2$ $[a]_D$ etwa $= -81^0$ war.

Van de Moer'sche Reaktion. Es zeigte sich, dafs die freien methylierten Basen, die durch Ausschüttelung mit Chloroform aus den mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösungen der Hydrojodide ausgeschieden waren, die bekannte Reaktion mit Eisenchlorid und Wasserstoffperoxyd ebenso gut wie die ursprünglichen Basen gaben.

Methylsophorin-Platinchlorid und Methylcytisin-Platinchlorid.

Zur Bereitung dieser Verbindungen werden die Lösungen der Jodwasserstoffsäure-Verbindungen mit überschüssigem, frisch präzipitiertem Chlorsilber digeriert. Nach Abfiltrieren des hierbei gebildeten Jodsilbers überzeugte ich mich vorher von der vollständigen Abwesenheit von Jod in den Lösungen, fügte dann einen Ueberschuss von Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure hinzu und liefs ruhig stehen. Beide Flüssigkeiten blieben anfangs klar und erst nach ein paar Stunden Stehen fingen sich warzenförmig vereinigte, orangegelbe Krystallnadeln abzusetzen an. Sogar nach zwei Tagen war diese Ausscheidung noch sehr unvollständig, sodafs ich beschlofs, die Doppelverbindungen aus ihren Lösungen durch Mischung mit absolutem Alkohol abzuscheiden. Die so erhaltenen und mit Alkohol abgewaschenen Salze — es stellte sich heraus, dafs ein Umkrystallisieren aus kochendem Wasser wenig empfehlenswert war — wurden nach

dem Trocknen zu konstantem Gewicht, zur Bestimmung des Platingehalts, geglüht; ich fand dabei folgendes:

I. Methylsophorin-Platinchlorid: 0,437 g gaben 0,109 g oder 24,99 Proz. Pt.

II. Methylcytisin-Platinchlorid: 0,128 g gaben 0,031 g oder 24,22 Proz. Pt.

Berechnet ist für die Formel: $(C_{11} H_{13} N_2 O CH_3)_2 H_2 Pt Cl_6$ Gehalt an Pt = 23,79 Proz.

Methylsophorin-Goldchlorid und Methylcytisin-Goldchlorid.

Aus den durch Behandlung mit Chlorsilber erhaltenen Lösungen der salzsauren Alkylderivate wurden durch Mischung mit überschüssiger Goldchloridlösung die Golddoppelverbindungen bereitet. Aus beiden Flüssigkeiten schieden sich hier die goldgelben Krystallnädelchen sogleich nach der Mischung aus. Die gut getrockneten Doppelverbindungen gaben bei der Verbrennung folgende Resultate:

I. Methylsophorin-Goldchlorid: 0,375 g gaben 0,136 g oder 36,53 Proz. Au.

II. Methylcytisin-Goldchlorid: 0,325 g gaben 0,118 g oder 36,46 Proz. Au.

III. Methylcytisin-Goldchlorid: 0,333 g gaben 0,120 g oder 36,03 Proz. Au.

Berechnet ist für die Formel: $C_{11} H_{13} N_2 O CH_3 HAu Cl_4$ Gehalt an Au = 36,37 Proz.

Bromderivate des Sophorins und Cytisins.

Da Bromwasser ein ziemlich empfindliches Reagens für Sophorin und Cytisin ist, und da die Bromverbindung des Ulexins von Gerrard und Symons untersucht war, suchten wir auch in dem Verhalten des Bromwassers zu den genannten Alkaloiden einen Beweis für ihre Identität zu finden. Zu diesem Zwecke präzipitierten wir die Lösungen der Nitrate mit einem Ueberschuss von Bromwasser. Bei dem Auswaschen des auf einem Filter gesammelten Präzipitats mit Wasser, zeigte sich, dafs Lösung und Zersetzung des Niederschlags stattfanden. Wir fanden nach und nach mehr Bromwasserstoffsäure und auch Alkaloïde im Waschwasser, welches daher durch Bromwasser von neuem präzipitiert wurde. Um diese Zersetzung zu verhüten, wurde eine neue Quantität der Bromverbindung

auf einem Asbestfilter gesammelt und darauf unter Luftverdünnung mit Bromwasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde jetzt nicht durch Phosphorwolframsäure präzipitiert. Durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht wurden anhängendes Brom und Bromwasserstoffsäure entfernt.

Die so erhaltenen Verbindungen waren geruchlos, färbten Lackmuspapier nicht direkt rot und besafsen eine schön orangerote Farbe, die bei gelinder Erhitzung dunkler wird, um bei Abkühlung die ursprüngliche Nüance anzunehmen. Zur Bestimmung des Bromgehalts in diesen Derivaten, wurden sie mit der 40fachen Quantität einer Mischung wasserfreien kohlensauren Natrons und Kaliumnitrats (1 : 2) verschmolzen. Die erwähnte Masse wurde in Wasser gelöst, mit einer abgemessenen Quantität $^n/_{10}$ Silbernitratlösung präzipitiert, danach Salpetersäure beigefügt und auf dem Wasserbade erwärmt, um Kohlensäure und salpetrige Säure zu entfernen, und endlich entweder durch Titrierung des noch anwesenden Silbernitrats im Filtrat — nach Volhard — oder durch Wägen des ausgeschiedenen Bromsilbers, der Bromgehalt bestimmt.

Quantität Sophorin-Br.-derivat.	Anzahl ccm $^n/_{10}$ Ag NO_3	Prozente Br.	Gewicht von Ag Br.	Prozente Br.
I. 152,5 mg	11,02 ccm	62,54	—	—
II. 154 „	12,17 „	63,22	—	—
III. 62,5 „	—	—	91,3 mg	62,16
IV. 154,8 „	12,12 „	62,64	228,9 „	62,92
Cytisin-Br-Derivat.				
I. 160,4 mg	12,63 ccm	62,97	237,6 mg	63,03
II. 155,3 „	12,32 „	63,4	230,0 „	63,02

Beim Digerieren der beschriebenen Bromderivate mit überschüssiger Silbernitratlösung verschwindet die rote Farbe, dabei wird Bromsilber ausgeschieden, während Alkaloid (resp. Bromderivat) in Lösung geht. Durch Bestimmung des noch in Lösung gebliebenen Silbernitrats oder durch Wägen des ausgeschiedenen Bromsilbers zeigte sich, dafs die vorerwähnten Verbinduugen beim Digerieren mit Silbernitrat etwa die Hälfte ihres Bromgehalts abgegeben hatten.

Quantität Sophorin-Br-Derivat	Anzahl ccm $^{n}/_{10}$ Ag NO_3	Prozente Br	Gewicht v. Ag Br	Prozente Br
I. 130,8 mg	5,657 ccm	34,60	—	—
II. 261,2 „	15,30 „	33,09	264,2 mg	31,12
Cytisin-Br-Derivat				
I. 142,2 mg	5,95 ccm	33,47	—	—

Für unsern Zweck, d. h. für die Nachweisung der Identität der zwei Basen, fiel also auch dieser Teil der Untersuchung günstig aus. Die unter gleichen Umständen gebildeten Bromderivate zeigten, sowohl vor wie nach der Behandlung mit Silbernitrat dieselbe Zusammensetzung. Was nun die Zusammensetzung unserer Bromderivate mit durchschnittlich 62,05 Proz. Brom betrifft, meinten wir anfangs, rücksichtlich der von Gerrard und Symons für Bromulexin erhaltenen Resultate, annehmen zu müssen, es mit einem bromwasserstoffsauren Tribromsophorin (resp. -cytisin) zu thun zu haben, berechnet man doch für $C_{11} H_{11} N_2 O Br_3 HBr$ einen Gehalt von 62,99 Brom.

Der Annahme dieser Formel stand aber das Faktum entgegen, dafs unsere Bromverbindungen beim Digerieren mit Silbernitrat die Hälfte ihres Bromgehalts abgaben. Da jedoch nach der inzwischen erschienenen II. Abhandlung Partheil's[1]) ein gut charakterisiertes Dibromcytisin existiert; nach dessen früherer Mitteilung auch zwei Reihen[2]) von Salzen möglich sind z. B. $C_{11}H_{14}N_2O . HCl + H_2O$ und $C_{11} H_{14} N_2 O . 2 HCl + 3 H_2O$, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs unsere Bromderivate Dibromsophorindihydrobromid und Dibromcytisindihydrobromid waren, da wir für $C_{11} H_{12} N_2 O Br_2 . 2 HBr$ 62,74 Prozent Brom berechnen. Es existiert aber nach letztgenanntem Forscher auch noch ein Perbromid des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins, das unter bestimmten Verhältnissen unrein, d. h. mit bromwasserstoffsaurem Dibromcytisin gemischt, erhalten wurde, sodafs wir als dritte Möglichkeit auch noch an eine derartige Mischung denken müssen: berechnet für die Mischung

---

1) Archiv d. Pharm. 1894 S. 171.
2) ibid 1892 S. 464.

$$(C_{11}H_{12}Br_2N_2O . HBr + Br_2) + C_{11}H_{12}Br_2N_2O . HBr$$

einen Gehalt von 63,05 Proz. Brom.

Vielleicht werden wir später noch Untersuchungen ausführen, um zu konstatieren, welche von diesen Voraussetzungen die richtige ist. Vorläufig genügt es uns aber, dafs wir nachgewiesen hatten, dafs Sophorin und Cytisin, wenn sie unter gleichen Verhältnissen mit Brom behandelt werden, Derivate gleicher Zusammensetzung geben.

Schliefslich sei noch erwähnt, dafs das reine Sophorin bei dem Studium seiner physiologischen Wirkung auf Frösche, vollständig die nämlichen Resultate lieferte, wie das früher von mir untersuchte unreine Alkaloid, auf Grund von dessen ähnlicher Wirkung mit Cytisin, ich zuerst eine Identität der beiden Basen vermutete.

Da Dr. van de Moer, bei seinen Untersuchungen in meinem Laboratorium, zuerst bewiesen hat, dafs die von Kobert vermutete, doch von Gerrard und Symons bestrittene Identität des Cytisins und Ulexins wirklich besteht, was alsdann durch die ausführlichen Untersuchungen Dr. Partheil's[3]) bestätigt worden ist,

---

[3]) Wenn auch in Bezug auf die Beweisführung, dafs Ulexin und Cytisin identisch sind, von Partheil cursiv gedruckt wird: „Es kommt mir also die Priorität zu“ fordert dennoch die Wahrheit, dafs ich nicht aufhöre diese Priorität für meinen Schüler van de Moer und für das Groninger Laboratorium zu beanspruchen. Schon im August 1890 teilte ich Prof. Kobert, bei unserer Begegnung auf dem internationalen medizinischen Kongrefs in Berlin mündlich mit, dafs die von ihm vermutete Identität von Ulexin und Cytisin sich durch die Experimente meines Schülers und Assistenten Dr. van de Moer als richtig herausgestellt hätte. Den 17. Dezember des nämlichen Jahres erschien die Dissertation van de Moer's, von welcher das Archiv d. Pharm. 1. Heft von 1891 einen ausführlichen Auszug von mir (eingesandt den 30. Dezember 1890) aufnahm. Partheil hingegen schrieb in seiner ersten kurzen Mitteilung (Ber. 24. Nov. 1890) noch: „Ob Cytisin und Ulexin identisch sind, wie Kobert auf Grund der ähnlichen physiologischen Wirkung vermutet, oder ob die beiden Basen — die Richtigkeit der Gerrard'schen Formel des Ulexins vorausgesetzt — isomer sind, bedarf noch weiterer Prüfung.“ Erst in den Ber. vom Februar oder März 1891, also lange nach dem Erscheinen von van de Moer's Schrift, teilte Partheil seine ersten Untersuchungen bezüglich dieser Identität mit. Partheil mag hier auch wichtiges Beweismaterial herbeigeschafft haben — wir wollen das gern anerkennen — die Priorität beansprucht er mit Unrecht, wie die angeführten Daten darthun.

und da ferner durch die jetzt beschriebenen Untersuchungen die Identität von Sophorin und Cytisin aufser allem Zweifel gesetzt ist, so zeigt sich also dafs das Alkaloid Cytisin aufser in Cytisus Laburnum u. a. Cytisusspecies, auch in Ulex europaeus und in Sophora tomentosa vorkommt.

Ob das Cytisin auch noch in andern Sophoraspecies vorkommt, ist noch eine offene Frage, welche ich später zu beantworten hoffe, wenn es mir gelingen wird, auch die Samen dieser Pflanzen zu erhalten. Bis jetzt habe ich diesbezüglich nur nachweisen können, dafs die Samen von *Sophora Japonica, Sophora japonica pendula* und *Sophora affinis,* welche ich von der Firma Haage und Schmidt in Erfurt empfing, kein Alkaloid enthalten. Hingegen ist es sehr wahrscheinlich, dafs das Cytisin (Sophorin) auch in der *Sophora speciosa* und *Sophora secundiflora* vorkommt, die als giftige Pflanzen bekannt sind, welcher ich jedoch bis jetzt nicht habhaft werden konnte.

Zur Kenntnis der Wismutsalze.

Von B. Fischer und B. Grützner.

II. Mitteilung.

Wir hatten vor einiger Zeit im Archiv der Pharmacie[1]) berichtet über eine einfache Methode zur Darstellung von basischem Wismutsalicylat und Wismutgallat, welche auf der Einwirkung berechneter Mengen Säure auf frisch gefälltes Wismuthydroxyd beruht.

Die aufserordentlich glatte Umsetzung bei der Bildung dieser Salze legte die Vermutung nahe, dafs auch andere basische Wismutsalze sich auf diesem Wege würden von konstanter Zusammensetzung gewinnen lassen. Wie die nachstehenden Versuche zeigen, hat sich diese Vermutung nur in vereinzelten Fällen als zutreffend erwiesen, immerhin halten wir es für geboten, auch diese zum Teil negativen Resultate zu veröffentlichen, weil ihr Ausfall zeigt, dafs eine an sich einfache Reaktion, nicht in allen Fällen zum Ziel führt, sondern von Bedingungen abhängig ist, welche man a priori nicht voraussehen kann.

---

[1]) Arch. d. Pharm. Band 231, Heft 9.

Kresotinsaure Wismutsalze.

Die Darstellungsweise geschah hier, wie bei den folgenden Verbindungen, in der nämlichen Weise wie beim Wismutsalicylat angegeben wurde. Eine Molekel krystallisiertes Wismutnitrat wurde in der annähernd vierfachen Gewichtsmenge verdünnter Essigsäure gelöst, mit der ungefähr vierzigfachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt und das Wismuthydroxyd durch Ammoniak in der Kälte gefällt. Das durch Dekantieren vollständig ausgewaschene Wismuthydroxyd wurde mit Wasser angeschlämmt, in eine Porzellanschale gebracht und die berechnete Menge Säure zugesetzt. Die Einwirkung der Säure auf das Wismuthydroxyd wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt.

Von den drei isomeren Kresotinsäuren, welche aus der chemischen Fabrik Dr. von Heyden's Nachfolger stammten, erwies sich die Para-Verbindung am reaktionsfähigsten, dann folgt die Meta-Verbindung, während die Orthosäure sich nur sehr schwer und in unvollkommener Menge mit Wismuthydroxyd verbindet. Die Bildung des parakresotinsauren Wismutoxydes ist nach kurzer Zeit des Erwärmens auf dem Wasserbade vollendet; etwas längere Zeit beansprucht die des metakresotinsauren Wismutoxydes. Der Verlauf des Prozesses gleicht dem des Wismutsalicylates. Man beobachtet deutlich, wie durch Einwirkung der Säuren auf Wismuthydroxyd die Bildung der Verbindung vor sich geht, bis schliefslich ein voluminöses Krystallmagma entsteht, dessen mikroskopisches Bild ein vollständig einheitliches ist und Krystallnadeln wie beim Salicylat aufweist. Mit letzterem stimmen auch die Löslichkeitsverhältnisse überein. Das trockene Pulver zeigt in kochendem Wasser nur sehr geringe Löslichkeit, während dieselbe bei dem frisch bereiteten, noch feuchten Präparat eine etwas gröfsere ist.

Die Bestimmung des Wismutoxydgehaltes ergab folgende Werte:

p. kresotinsaures Wismutoxyd:	m. kresotinsaures Wismutoxyd:
gef. 62,77 Proz. Bi_2O_3	62,76 Proz. Bi_2O_3
62,88 „ Bi_2O_3	63,04 „ Bi_2O_3

Berechnet für $C_6H_3CH_3.OH.CO_2BiO$: 62,06 Proz. Bi_2O_3

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs die para- und meta-Kresotinsäure auf dem angegebenen Wege wohlcharakterisierte Wismutsalze liefern. Wesentlich anders verhält sich die ortho-

Kresotinsäure. Obgleich andauernd auf dem Wasserbade erhitzt wurde, entstand keine krystallinische Verbindung; das amorphe Pulver enthielt nach dem Auswaschen der überschüssigen Säure annähernd 5 Proz. Wismutoxyd mehr als der Formel entspricht.

Gef.: 67,03 Proz. Bi_2O_3 berechnet für: $C_6H_3CH_3 . OH . CO_2BiO$
66,85 „ „ 62,06 Proz. Bi_2O_3..

Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht ein Präparat zu erhalten, dessen Wismutoxydgehalt annähernd mit dem theoretisch berechnetem übereinstimmte.

Anissaures Wismutoxyd.

Die Darstellung eines Präparates von konstantem Wismutoxydgehalt läfst sich nach obiger Methode nicht ermöglichen. Der gefundene Wismutoxydgehalt schwankte bei den einzelnen Präparaten zwischen 75 und 87 Prozent, während sich nach der Formel $C_6H_4O . CH_3 . CO_2BiO$ berechnet: 62,06 Proz. Bi_2O_3. Unter dem Mikroskop zeigt das Salz die Form sphärischer Körperchen. Es macht den Eindruck, als ob die Verbindung krystallisieren könnte, aber durch irgend etwas daran verhindert würde.

Ein Gleiches gilt auch für

Benzoesaures Wismutoxyd,

welches auf die Formel $C_6H_5CO_2BiO$ bezogen 67,43 Proz. Bi_2O_3 verlangt, während gefunden wurde bei

Darstellung I: 75,30 Proz. Bi_2O_3
„ II: 78,77 „ „
„ III: 74,13 „ „ .

Zimmtsaures Wismutoxyd.

Der gefundene Wismutoxyd-Gehalt übersteigt beträchtlich den theoretisch berechneten in wechselnden Mengen.

Es läfst sich mithin auch für dieses Präparat die Methode nicht anwenden.

Gef. Darstellung I: 65,60 Proz. Bi_2O_3.
„ II: 68,43 „ „
berechnet für $C_6H_5CH.CH.CO_2BiO$: 62,73 Proz. Bi_2O_3.

Weinsaures Wismutoxyd. a) Neutrales Salz.

Wegen der nicht unbeträchtlichen Löslichkeit des weinsauren Wismutoxyds in Wasser wurde das mit Wasser angeschlämmte

Wismuthydroxyd mit der berechneten Menge Weinsäure — auf 2 Mol. Wismuthydroxyd 1 Mol. Weinsäure — auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Nach einiger Zeit des Erwärmens wurde die Masse, ähnlich wie bei der Darstellung des Salicylates, voluminös und gab nach dem Trocknen und Zerreiben ein spezifisch leichtes Pulver, welchem 95 Proz. Alkohol nur Spuren von Weinsäure entzog. Das Filtrat des mit Wasser geschüttelten Pulvers reagiert sauer und enthält reichliche Mengen Wismut gelöst.

Unter dem Mikroskop zeigt das mit flüssigem Paraffin angerührte Pulver ein gleichmäfsig amorphes Pulver ohne Krystallfragmente von Weinsäure.

Gef. 73 Proz. Bi_2O_3, berechnet für $C_4H_4O_6 . 2 Bi(OH)_2$: 73.58 Proz. Bi_2O_3.

b) Saures Salz.

Man erhält durch Eindampfen gleicher Moleküle Wismuthydroxyd und Weinsäure ein elektrisches Pulver von wenig säuerlichem Geschmack. In Wasser ist es zum Teil löslich.

Unter dem Mikroskop zeigt sich ein amorphes Pulver mit Krystallfragmenten reichlich vermischt.

Gef. 61,20 Proz. Bi_2O_3, berechnet für $C_4H_5O_6Bi(OH)_2$: 59.46 Proz. Bi_2O_3.
61,07 „ „

Wir sind der Meinung, dafs ein saures Wismutsalz der hier angenommenen Zusammensetzung auf dem beschriebenen Wege sich nicht darstellen läfst. Dagegen halten wir es für wahrscheinlich, dafs das oben als neutrales Wismutsalz beschriebene Präparat eine chemische Verbindung ist.

Wir versuchten nun, ob es nicht möglich wäre, durch Einwirkung berechneter Mengen Salpetersäure auf Wismuthydroxyd zu einem Wismutsubnitrat von konstanter Zusammensetzung zu gelangen. Wenn man berücksichtigt, dafs es trotz der zahlreichen über das Wismutsubnitrat gemachten Arbeiten noch nicht möglich ist, ein Salz von konstanter Zusammensetzung zu erlangen, so erschien es reizvoll, unsere Methode gerade an diesem Präparate zu versuchen, aufserdem erwarteten wir gerade bei der Salpetersäure ein günstiges Resultat. Diese Voraussetzung hat sich nicht in gehofftem Mafse bestätigt. Es wurden verschiedene Wege eingeschlagen.

Basisch salpetersaures Wismutoxyd.

I. Darstellung. Auf eine Molekel Wismuthydroxyd liefsen wir eine Molekel Salpetersäure einwirken, und zwar in der Weise, dafs die berechnete Menge Säure in wässeriger annähernd 5prozentiger Lösung hinzugefügt wurde. Wir erhielten nach einiger Zeit des Stehens in der Kälte ein amorphes Pulver von Wismutsubnitrat, dessen Wismutoxydgehalt 86,04 Proz. resp. 86,37 Proz. betrug. Das Filtrat enthielt Salpetersäure, jedoch kein Wismut in Lösung. Durch Erwärmen des Wismuthydroxyds mit der Salpetersäure auf dem Wasserbade erfolgte keine bessere Einwirkung der Säure. Gefunden: 86,01 Proz. Bi_2O_3.

II. Darstellung. Unter Zugrundelegung der Gleichung $Bi(NO_3)_3 + 5 H_2O + 2 Bi(OH)_3 = 3 Bi(OH)_2NO_3 + 5 H_2O$ wurde versucht durch Einwirkung berechneter Mengen krystallisierten Wismutnitrates auf Wismuthydroxyd zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen. Das durch Abdampfen zur Trockne erhaltene Pulver war jedoch keine einheitliche Substanz, es liefsen sich vielmehr unter dem Mikroskop amorphe und krystallinische Bestandteile erkennen. Der Wismutoxydgehalt betrug 83,30 Proz.

III. Darstellung. Um die zersetzende Einwirkung des Wassers auf das Wismutsalz vollständig auszuschliefsen, wurde das gut abgesaugte Wismuthydroxyd mit 95 Proz. Alkohol zu einem möglichst gleichmäfsigen, dünnen Brei angerührt und die erforderliche Menge Salpetersäure in annähernd 5 prozentiger Lösung, welche durch Verdünnen einer wässerigen Salpetersäure mit 95 Proz. Alkohol vor jedesmaligem Gebrauch frisch dargestellt wurde, hinzugefügt und gut gemischt. Schon nach kurzer Zeit wurde die Masse deutlich mikrokristallinisch. Sie wurde abgesaugt und auf Thontellern bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde das Pulver mit Normalkalilauge digeriert und im Filtrat vom Wismuthydroxyd der Ueberschufs mit Normalsalzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Gefunden:	18,06 Proz. HNO_3	80,40 Proz. Bi_2O_3
	17,99 „ HNO_3	80,48 „ Bi_2O_3

Nimmt man für die Zusammensetzung des Wismutsubnitrates die Formel $Bi(OH)_2NO_3$ an, so berechnet sich 76,46 Proz. Bi_2O_3 und 20,58 Proz. HNO_3, während ein Salz von der Formel $BiONO_3$ 81,25 Proz. Bi_2O_3 und 21,87 Proz. HNO_3 beansprucht.

Bei erneuten Darstellungen, welche unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden, gelang es nicht mehr dieses krystallinische Produkt wieder zu erhalten; der Wismutoxydgehalt stimmte mit dem des eben beschriebenen Präparates überein (rund 80 Proz. Bi_2O_3), doch war das Reaktionsprodukt jedesmal amorph.

Bei einem weiteren Versuch wurde das mit Alkohol aufgeschlämmte Wismuthydroxyd mit der alkoholischen Salpetersäure-Lösung gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das erhaltene amorphe Pulver enthielt 19,60 Proz. HNO_3 und 78,15 Proz. Bi_2O_3.

Obgleich es nach den angestellten Versuchen unter Umständen gelingt, durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf Wismuthydroxyd zu einem Präparate zu gelangen, welches den Anforderungen des deutschen Arzneibuches entspricht, so möchten wir doch von dieser Art der Bereitungsweise abraten, da der Prozefs selbst bei Innehaltung gleicher Bedingungen nicht immer regelmäfsig verläuft, sondern von Faktoren abhängig zu sein scheint, welche zur Zeit noch nicht zur Genüge bekannt sind.

Wir können somit die beschriebene einfache Darstellung zur Gewinnung von basischen Wismutsalzen lediglich empfehlen zur Darstellung von salicylsaurem, gallussaurem, para- und metakresotinsaurem und weinsaurem Wismut.

Es ist uns dieses um so interessanter, als das Kaiserliche Patentamt die Patentanmeldung zur Darstellung des gallussauren Wismuts nach obiger Methode seiner Zeit mit der Motivierung zurückgewiesen hat, dafs ähnliche Verhältnisse für das salicylsaure Quecksilber bereits bekannt seien, dafs somit die genannte Darstellung des gallussauren Wismuts etwas neues nicht enthalte. Nachdem wir in Vorstehendem bewiesen haben, dafs selbst beim Wismut die Bedingungen zur Salzbildung, je nach der Art der zur Verwendung gelangenden Säure aufserordentlich verschieden liegen, dürfte es nun nicht mehr zweifelhaft sein, dafs die damalige Auffassung des

Kaiserlichen Patentamtes unzutreffend war, jedenfalls aber durch das Experiment nicht bestätigt wird.

Wir betrachten unsere Arbeit hiermit als abgeschlossen.

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Breslau.

Pharmaceutisches Institut der Universität Breslau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und pharmaceutische Chemie der Universität Lausanne.

Beiträge zur Kenntnis des Emetins.

II. Mitteilung von Dozent Dr. H. Kunz-Krause

(Eingegangen den 9. September 1894.)

Ueber die ersten Resultate der von mir im Jahre 1886 im Pharmakologischen Institut zu Leipzig begonnenen Untersuchung der Brechwurzel und des Emetins im besonderen habe ich im Archiv der Pharmacie 25 (1887), S. 461 u. folg. berichtet.

Infolge mannigfacher äußerer Umstände war es mir bisher nur mit Unterbrechungen möglich, die damals begonnene Untersuchung wieder aufzunehmen, bezw. weiter zu verfolgen und auch heute würde ich die Mitteilung der inzwischen gewonnenen weiteren Untersuchungsresultate gern noch länger verzögert haben, wenn nicht eine vor kurzem erschienene Arbeit von Paul und Cownley, welche, wie es scheint, fortgesetzt werden soll, die Veranlassung zur vorliegenden Wahrung der Priorität geworden wäre.[0])

Am Schlusse der vorerwähnten ersten Mitteilung hatte ich das damalige Ergebnis meiner Untersuchungen in fünf Sätze zusammen-

---

[0]) Eine zweite, inzwischen im Pharmaceutical Journ. August 1894 erschienene Publikation der genannten Herren Autoren, welche mir durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. E. Schmidt im Original zugänglich, jedoch erst nach Drucklegung der vorliegenden Mitteilung bekannt wurde, konnte nur noch in der Note am Ende der vorliegenden Mitteilung berücksichtigt werden.

gefafst, von denen die auf das Emetin bezüglichen folgenden Wortlaut haben:

I. Das Emetin besitzt die Molekularformel $C_{30} H_{40} N_2 O_5$ und liefert ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung:

$$C_{30} H_{40} N_2 O_5 \cdot 2 HCl + Pt Cl_4.$$

II. Es ist demnach eine zweisäurige Base, wie das Chinin und

III. Ein Diamin, und zwar ein tertiäres Diamin, denn es liefert nach Addition von Methyl, eine Ammoniumbase, das Methylemetoniumhydrat:

$$C_{30} H_{40} (CH_3) N_2 O_5 \cdot OH.$$

IV. Das Emetin ist sehr wahrscheinlich, wie das Chinin, ein Chinolinabkömmling.

Mit diesen, noch bis heute den Stand unserer Kenntnis des Emetins kennzeichnenden Untersuchungsresultaten war zugleich der erste Schritt zur Erschliefsung der Konstitution dieses interessanten Alkaloides gethan.

Die von mir zu $C_{30} H_{40} N_2 O_5$ berechnete Molekularformel des Emetins ist der aus den Mittelwerten von 5 Elementaranalysen der freien Base berechnete Formelausdruck,[1]) für deren Wahrscheinlichkeit in der Analyse des Emetinchloroplatinates[2]) und dem Chromgehalte des Emetinchromates,[3]) wie auch durch den der Formel entsprechenden Platingehalt des Methylemetoniumchloroplatinates[4]) weitere Anhaltspunkte gewonnen wurden.

Im Laufe der letzten Jahre ist denn auch die Richtigkeit obiger Formel durch die Arbeiten von Th. P. Blunt und von C. C. Keller bestätigt worden. Gleichzeitig wurde durch die von diesen Autoren unter Zugrundelegung derselben ausgeführten titrimetrischen Untersuchungen die Richtigkeit der von mir als Satz (II) mitgeteilten Beobachtung: „das Emetin ist wie das Chinin eine zweisäurige Base" nachgewiesen und sogar von Blunt — wohl infolge davon, dafs ihm diese Thatsache unbekannt geblieben war — noch besonders

[1]) l. c. S. 469.
[2]) l. c. S. 471.
[3]) l. c. S. 472.
[4]) l. c. S. 476.
[5]) Pharm. Journ. Trans. 1890. S. 809. Ref. Pharm. Centralh. 31 (1890) S. 385.

hervorgehoben. Blunt[5]) benutzte als Titerflüssigkeit $^1/_{50}$-N.-Natronlauge und sagt: „Die Versuche zeigten ein gutes Resultat, doch ergab sich bei der Rechnung unter Zugrundelegung der Kunz-schen Formel $C_{30}H_{40}N_2O_5 = 508$, dafs genau das doppelte Gewicht (Base) erhalten wurde." Blunt dividiert daher ganz richtig den Wirkungskoeffizienten durch zwei: 1 ccm $^1/_{50}$-N.-$NaOH = \frac{0,01016}{2} = 0,00508$ Emetin.

Ebenso erkennt Keller[6]) gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchungen über die Bestimmung des Emetingehaltes der Brechwurzel, und zwar auf Grund eigens zu dem Zwecke ausgeführter Kontrollversuche die Richtigkeit der Formel $C_{30}H_{40}N_2O_5$ mit dem Molekulargewicht 508 und dem Aequivalentgewicht $\frac{508}{2} = 254$ an.

Umsomehr mufs die noch vor kurzem — wie es scheint — von Paul und Cownley vertretene Ansicht: „La plus grande incertitude règne touchant les caractères chimiques du principe actif de l'Ipécacuanha" befremden." Vorstehendes Citat ist dem im Journ. de Pharm. et de Chim. 28 (1893), II, S. 452 erschienenen Referat der betreffenden Arbeit entlehnt, welch' letztere nach einer daselbst sich findenden Notiz im Pharmaceutical Journ. vom 22. Juni 1893 erschienen sein soll. Trotz mehrfacher Bemühungen ist es mir jedoch nicht möglich gewesen, die betreffende Originalarbeit zu erlangen (die am 24. [nicht am 22.] Juni 1893 ausgegebene No. 1200 des Pharmac. Journ. enthält die betreffende Arbeit nicht.) Aufserdem habe ich auch in keiner der übrigen mir zugänglichen Fachzeitschriften ein zweites Referat der betreffenden Arbeit finden können. Ich begnüge mich daher hier, auf Grund der in dem vorerwähnten Referat sich findenden Litteraturnachweise, welche — so hat es den Anschein — in der Originalarbeit zur Stütze obiger Behauptung angeführt sind, die Vermutung auszusprechen, dafs den genannten Autoren weder die von mir erhaltenen Untersuchungsresultate, noch die, diese letzteren bestätigenden Untersuchungen von Blunt und Keller vorgelegen haben.*)

---

[6]) Schweiz. Wochenschr. für Chem. und Pharm. 1892 (No. 52 u. 53) und 1893, S. 485.

*) cfr. die Anmerkung am Ende dieser Arbeit.

Bereits in meiner ersten Mitteilung hatte ich über einige Beobachtungen referiert, an welche anknüpfend ich im Nachstehenden die inzwischen gewonnenen weiteren Resultate folgen lasse. Gelegentlich der Elementaranalysen des Emetins hatte ich, als dasselbe unter heifsem Wasser geschmolzen wurde, die Beobachtung gemacht, dafs „die anscheinend völlig trockene und reine, pulverig-poröse Base geringe Mengen Petroläther hartnäckig zurückgehalten hatte, die selbst im Vakuum nicht daraus zu entfernen gewesen waren." Dasselbe eigentümliche Verhalten zeigt das Emetin nach C. C. Keller auch gegen Chloroform, indem der Verdunstungsrückstand von Lösungen der Base in diesem nur sehr schwer von den letzten Anteilen desselben zu befreien ist.[7]) Dem Chloroform gegenüber zeigen nach Norton und Nichols[8]) die Basen Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonidin, Coffein und Strychnin ein ganz ähnliches Verhalten. Jedoch sind alle diese Gemische (oder molekularen Verbindungen?), trotzdem, dafs sie krystallisationsfähige Alkaloide betreffen, bisher nur im amorphen Zustande erhalten worden. Eine bemerkenswerte Ausnahme hiervon macht das ebenfalls krystallisationsfähige Berberin, indem dasselbe nach den Untersuchungen von E. Schmidt[8b]) mit Chloroform zu der, farblose, glänzende Krystalle bildenden Molekularverbindung $C_{20}H_{17}NO_4 . CHCl_3$ zusammentritt, welche selbst bei 100° sich nur langsam zersetzt. Eine zweite von Schreiber gewonnene Verbindung $C_{20}H_{17}NO_4 . 2\,CHCl_3$ ist nach E. Schmidt[8c]) weniger beständig. Umso interessanter ist der Umstand, dafs gerade ein an sich krystallisationsunfähiges Alkaloid wie Colchicin mit Chloroform zu einer krystallisierenden Verbindung zusammenzutreten vermag. Es lag nahe, auch das Emetin in dieser Hinsicht zu prüfen, um nach dem Vorgange von Zeisel, eine derartig krystallisierende Verbindung zur Darstellung bezw. Reinigung heranzuziehen. Sämtliche, in dieser Richtung angestellten Versuche sind jedoch bisher erfolglos ge-

---

[7]) Schweiz. Wochenschrift für Chem. u. Pharm. 1892, S. 501. Vergleiche hierzu auch die interessanten Notizen von Flückiger über das Verhalten des Chloroforms zu organischen Körpern (ibid. 1893, S. 17 u. 57).
[8]) Pharm. Rundschau, New-York, 1892, S. 105.
[8b]) Arch. der Pharm, 225 (1887), S. 145.
[8c]) ibid. 228 (1890), S. 599.

blieben. Ob ferner beim Zusammenbringen von Emetin und Chloroform Temperaturerhöhung eintritt, wie dies Zeisel für das Colchicin beobachtet hat, mufs noch weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Die für die einzelnen Beobachtungen verwendbaren Alkaloidmengen waren zu gering, um einen sicheren Schlufs schon jetzt zu gestatten. Erwähnt sei nur, dafs trockenes Emetin von Chloroform mit einer gewissen Heftigkeit aufgenommen wird.

Alkyl-Derivate des Emetins.

Wie ich in meiner ersten Mitteilung [9]) gezeigt habe, verbindet sich Emetin schon in der Kälte mit Methyljodid zu Methylemetoniumjodid:

$$C_{30}H_{40}NO_5 \equiv N < {CH_3 \atop J}$$

welches durch Behandeln mit Silberhydroxyd weiter in die freie Ammoniumbase, das Methylemetoniumhydrat:

$$C_{30}H_{40}NO_5 \equiv N < {CH_3 \atop OH}$$

übergeführt werden kann.

Das letztere konnte damals nur in Form eines amorphen, aufserordentlich hygroskopischen Lackes von braunroter Farbe gewonnen werden. Die weitere Reinigung ist mir inzwischen auf folgende Weise gelungen:

Durch Neutralisieren der freien Ammoniumbase mit verdünnter Schwefelsäure, Einengen und schliefslich freiwilliges Verdunstenlassen der so erhaltenen Sulfatlösung hatte ich das Methylemetoniumsulfat in Form haarfeiner, elastischer, palmwedelartig gruppierter, in Wasser leicht löslicher Nadeln erhalten, welche jedoch von dem sie umgebenden harzigen, braunroten Verdunstungsrückstande nicht befreit werden konnten (vergleiche weiter unten bei Methylemetoniumsulfat). Dieser gesamte Sulfatrückstand wurde zunächst wieder in Wasser gelöst, aus der Lösung durch Zusatz von Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion die Schwefelsäure entfernt und vom Baryumsulfatniederschlage abfiltriert. Das schon heller gefärbte Filtrat wurde hierauf, behufs weiterer Reinigung,

[9]) l. c. S. 474.

nochmals mit Schwefelsäure neutralisiert, mit neutralem Bleiacetat versetzt, das Blei wieder durch Schwefelwasserstoff entfernt, vom Bleisulfidniederschlage abfiltriert, aus dem Filtrate Schwefelwasserstoff und Essigsäure durch Eindampfen entfernt und filtriert. Die derart gewonnene, nur noch weingelb gefärbte Lösung des Methylemetoniumsulfates wurde hierauf mit Barymhydroxyd zur Trockene verdunstet und dem stark alkalisch reagierenden Rückstand die Base durch heifsen Alkohol entzogen. Beim Verdunsten dieser letzteren Lösung hinterblieb das Methylemetoniumhydrat in Form eines gelben Lackes, der in Wasser äufserst leicht löslich ist. Ein Versuch, dieser wässerigen Lösung die freie Base durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform zu entziehen, war daher auch erfolglos. Fernerhin zeigte es sich, dafs auch in diesem Produkte noch kein einheitlicher Körper vorlag. Die Gewinnung der reinen Ammoniumbase gelang endlich, nachdem der erhaltene gelbe Lack noch nach dem von R. Boehm [10]) zur Reinigung der Curarebasen angewandten Verfahren mit Platinchlorid behandelt worden war. Die wässerige Lösung der zuletzt erhaltenen freien Base wurde mit Salzsäure neutralisiert und mit wässerigem Platinchlorid ausgefällt; der amorphe, hellgelb gefärbte Niederschlag wurde hierauf auf dem Filter solange mit Wasser ausgewaschen, bis dasselbe farblos abflofs und alsdann in Alkohol gelöst bezw. suspendiert, unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Während der Behandlung mit diesem letzteren wurde die Reaktion der Flüssigkeit durch zeitweilige Zugabe von etwas Ammoniak neutral gehalten. Das Filtrat vom Platinsulfidniederschlage wurde der freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen und hierauf der Verdunstungsrückstand zur Entfernung des gebildeten Chlorammoniums mit absolutem Alkohol kalt extrahiert. Die alkoholische, grünlich-gelb gefärbte und neutral reagierende Lösung wurde nochmaliger freiwilliger Verdunstung überlassen und der völlig trockene Rückstand zur Entfernung der letzten Spuren von Chlorammonium mit Aether-Alkohol aufgenommen. Die so gewonnene Lösung war schön goldgelb gefärbt und hinterliefs nach dem Verdunsten im Exsikkator über Schwefelsäure das Methylemetonium-

---

[10]) Ludwig-Festschrift Leipzig 1886, S. 187.

chlorhydrat in Form eines amorphen, gelb gefärbten Rückstandes, aus welchem die freie Base derart gewonnen werden kann, dafs man die alkoholische Lösung derselben mit Baryumhydroxyd zur Trockene verdampft und dem Rückstand die dadurch in Freiheit gesetzte Base durch Chloroform oder Aether-Alkohol entzieht. Dieselbe stellt alsdann ein amorphes, goldgelb gefärbtes Pulver dar. Ein mit der nach dem oben mitgeteilten Verfahren gewonnenen Base angestellter Tierversuch ergab folgendes Resultat: 0,0019 g der mit Essigsäure neutralisierten Methylbase einem Frosch subkutan beigebracht, bewirkten bereits nach zwei Minuten totale Paralyse des motorischen Systems und nach 1½ Stunden den Tot des Tieres. Damit war nicht nur die Identität, sondern auch die Reinheit der vorliegenden Verbindung erwiesen. Bei einem früher angestellten Versuche bewirkten 0,0037 g des Sulfates die gleichen Wirkungen.

Aufser durch diese, schon früher hervorgehobene, alle bisher untersuchten Methylderivate organischer Basen charakterisierende, Curare-ähnliche Wirkung ist das Methylemetoniumhydroxyd noch besonders durch seine aufserordentlich starke Alkalescenz und durch die Eigenschaft: aus der Luft begierig Kohlensäure aufzunehmen, als quaternäre Ammoniumbase gekennzeichnet.

Dieses letztere Verhalten veranlafste mich, die direkte Darstellung des Methylemetoniumcarbonates zu versuchen. Nachdem der Versuch: durch Einleiten sorgfältig getrockneter Kohlensäure in die alkohol-ätherische Lösung der freien Base die Ausfällung des Carbonates zu erzielen, ein negatives Resultat ergeben hatte, gelang die Gewinnung desselben in folgender Weise:

Das freie Methylemetoniumhydroxyd wurde in absolutem Alkohol gelöst, durch Neutralisieren mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt und diese Lösung mit Baryumcarbonat versetzt. Das alkoholische, das Carbonat der Base gelöst enthaltende Filtrat vom Baryumsulfatniederschlage wurde hierauf eingeengt, der Verdunstungsrückstand nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen und diese Lösung freiwilliger Verdunstung über Schwefelsäure überlassen.

Das Methylemetoniumcarbonat wurde auf diese Weise in Form eines hellrehbraunen, amorphen Pulvers gewonnen,

welches mit Säuren Kohlensäure entwickelt, weder angefeuchtetes blaues, bez. rotes Lackmuspapier, noch Phenolphtaleinpapier verändert — demnach völlig neutrale Reaktion besitzt — bei ca. 120° erweicht und zwischen 156—160° unter Entwickelung von Kohlensäure zu einer zähen Flüssigkeit zusammenschmilzt, ohne jedoch vollständig flüssig zu werden. Aus der alkoholischen Lösung fällt es auf Zusatz von Aether als weifses, alsbald zusammenballendes Pulver aus. Das Salz scheint beim Liegen einen Teil seiner Kohlensäure wieder zu verlieren. Eine mit der über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Prozentwerte, deren Diskussion ich mir bis zur Beibringung neuen analytischen Materials vorbehalte.

1. 0,2892 g gaben:

0,6667 g CO_2 = 62,87 Proz. C.
und 0,0207 g H_2O = 7,95 „ H

2. 0,3200 g gaben 11,10 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 704 mm B. = 4,09 Proz. N.

Methylemetoniumsulfat. Nachdem die oben mitgeteilten Versuche die Krystallisationsfähigkeit des Sulfates dargethan hatten, versuchte ich die Gewinnung gröfserer Mengen derselben — leider jedoch bisher mit negativem Erfolge — in der Weise, dafs ich einmal die alkoholätherische Lösung der freien Methylbase genau mit alkoholischer Schwefelsäure neutralisierte. Das Sulfat scheidet sich dabei allerdings sofort, jedoch nicht in krystallisierter Form, sondern als erst pulveriger, weifslicher, dann zusammenklebender und eine orangegelbe Farbe annehmender Niederschlag ab. Bei einem anderen Versuche löste ich das Sulfat in Alkohol und überliefs diese alkoholische und vorher filtrierte Lösung nach dem Ueberschichten mit Aether allmähliger Diffussion in einem verschlossenen cylindrischen Gefäfse. Auch hier schied sich mit fortschreitender Durchdringung der beiden Flüssigkeiten das Sulfat aus, aber auch wieder nur in Form eines Harzes.

Nach der ziemlich energischen Einwirkung des Methyljodids auf Emetin schien es interessant, auch das Verhalten von Aethyljodid zu untersuchen. Es hat sich hierbei gezeigt, dafs dieses letztere viel weniger leicht mit Emetin in Reaktion tritt. Bei gewöhnlicher Temperatur macht sich überhaupt keine Einwirkung be-

merkbar. Ebenso konnte nach sechsstündigem Erhitzen der in Aethylalkohol gelösten Base mit einem Ueberschufs von Aethyljodid im Druckrohr auf 100° eine nur unbedeutende Einwirkung beobachtet werden. Anders nach gleich langem Erhitzen auf 150--180°. Nach dem Verdunsten des flüssigen Röhreninhaltes hinterblieb das als Reaktionsprodukt entstandene Aethylemetoniumjodid:

$$C_{30}H_{40}NO_5 \equiv N \lt {}^{C_2H_5}_{J}$$

in Form einer durch amorphe Reaktionsprodukte etwas gelbbraun gefärbten Krystallmasse. Mit der Lupe betrachtet, erscheinen die Jodidkrystalle als völlig farblose Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind und auf diese Weise ohne Schwierigkeit von dem beigemischten Harz getrennt werden können.

Die wässerige, mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Aethylemetoniumjodids giebt auf Zusatz von:

1. Kalium-Mercurijodid: einen hochgelben, an Cholin erinnernden (!) Niederschlag.
2. Jodjodkalium: einen rotbraunen Niederschlag.
3. Millon's Reagens: einen weifsen, krystallinischen, schnell sich absetzenden Niederschlag.

Der nach der Extraktion des Reaktionsproduktes mit Wasser hinterbleibende weiche, rotbraune Rückstand ist leicht löslich in Chloroform. Auf Zusatz von Wasser zu dem Verdunstungsrückstand der letzteren Lösung scheidet sich der Körper in öligen Tropfen aus. Die Verbindung verhält sich wie ein Perjodid.

Durch Verreiben des Jodids mit feuchtem Silberhydroxyd erhält man das der Methylbase entsprechende Aethylemetoniumhydrat:

$$C_{30}H_{40}NO_5 \equiv N \lt {}^{C_2H_5}_{OH}$$

welches in seinem Verhalten der Methylverbindung entspricht.

Acidyl-Derivate des Emetins.

Gelegentlich der Darstellung des Emetins nach der von Podwissotzky angegebenen Methode[11]) wurde eine gröfsere Menge

---

[11]) l. c. S. 462.

von Fabrikationsrückständen erhalten, welche noch gewisse Mengen von Emetin hartnäckig zurückhielten, die jedoch nach dem Hauptverfahren nicht zu isolieren waren. Dagegen gaben diese mit Salzsäure angesäuerten Lösungen mit Quecksilberchlorid noch einen bedeutenden Niederschlag. Dieselben wurden daher mit Quecksilberchlorid ausgefällt, der abgepreſste Niederschlag in Alkohol heiſs gelöst und diese Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Quecksilbersulfidniederschlag wurde hierauf zur Trockene verdunstet, der Verdunstungsrückstand mit Wasser aufgenommen und dieser wässerigen Lösung nach dem Alkalisieren mit Ammoniak im schwachen Ueberschuſs durch Ausschütteln mit heiſsem Petroläther noch vorhandenes Emetin entzogen. Die restierende alkalische Flüssigkeit zeigte ein eigentümliches optisches Verhalten: Im durchfallenden Lichte von rötlich-gelber Farbe besaſs dieselbe im reflektierten Lichte eine intensive, dunkelgrüne Fluorescenz. Die Prüfung der durch Salzsäure angesäuerten Lösung mit den allgemeinen Alkaloidreagentien ergab, daſs eine mit der Mehrzahl der letzteren reagierende „Farbbase“ vorlag. Besonders charakteristische Fällungen mit sehr reinen Tönen wurden bisher mit Quecksilberchlorid und mit Platinchlorid erhalten.

Zur weiteren Reinigung wurde die mit Salzsäure neutralisierte Lösung der Base — eine goldig-braungelb gefärbte, nicht mehr fluoreszierende Flüssigkeit — wiederum mit Quecksilberchlorid ausgefällt, der orangefarbene Niederschlag in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Quecksilbersulfidniederschlage wurde hierauf durch Schütteln mit Silberhydroxyd von Salzsäure befreit und nochmals filtriert. Auf diese Weise wurde eine klare, im durchfallenden Lichte tief dunkelpurpurrot gefärbte, im reflektierten Lichte dagegen herrlich grün fluoreszierende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion erhalten, welche im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet wurde.

Die freie „Farbbase“ — diese Bezeichnung mag, so lange die Natur dieser Verbindung noch nicht näher festgestellt ist, beibehalten werden — bildet ein rotbraunes, amorphes, in Aether und Petroläther nicht, in Chloroform sehr leicht lösliches Pulver. Die verdünnt gelb, konzentriert braun gefärbte Chloroformlösung zeigt im auffallenden Lichte, wie die wässerige Lösung, eine herrliche, maigrüne

Fluorescenz. Auf Zusatz von Aether zu dieser Lösung fällt die Base als schön gelber Niederschlag wieder aus.

Ein mit der Base angestellter Tierversuch ergab folgendes Resultat:

0,0065 g der mit Essigsäure neutralisierten Base wurden abends 5 Uhr 11 Min. einem Kaninchen von 580,0 g Gewicht (= 0,0112 g pro Kilogramm) in die Rückenhaut eingespritzt. Am anderen Morgen bestand partielle Paralyse des motorischen Systems und um 8 Uhr 20 Min. trat der Tod ein. Die Base scheint demnach hinsichtlich ihrer physiologischen Wirkung nicht sehr vom Emetin verschieden zu sein.

Aufser dem in der mitgeteilten Weise erhältlichen Quecksilberchlorid-Niederschlage gelingt auch die Darstellung des Chloroplatinates der Base leicht durch Ausfällen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der freien Base mit wässerigem Platinchlorid. Das Chloroplatinat bildet einen sich glatt absetzenden, braungelben Niederschlag. Derselbe löst sich in Alkohol zu einer dunkelgoldgelben Flüssigkeit.

Aus der heifs bereiteten Lösung konnten durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure vereinzelte gelbe Krystallnadeln erhalten werden. Nebenher tritt jedoch auch partielle Zersetzung ein und es bleibt ein braunroter, amorpher Rückstand. Ueber die Natur dieser interessanten Verbindungen sind die Untersuchungen noch im Gange. Die Substanz enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Ferner ergab die qualitative Prüfung — in der bekannten Weise durch Verglühen der Substanz mit metallischem Kalium, Eintragen der Schmelze in Wasser und darauffolgendes Behandeln des Filtrates mit Eisenoxydul-Oxydsalz, Natronlauge und Salzsäure ausgeführt — aufser Stickstoff auch die Gegenwart von Schwefel (Entwickelung von Schwefelwasserstoff beim Ansäuern mit Salzsäure). Die Base enthält sonach die Elemente: C, H, O, N und S.

Es darf mit grofser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dafs an der Entstehung dieser Base eine in dem Emetinmolekül vorhandene Hydroxylgruppe beteiligt ist, dafs es sich demnach um ein Acidylderivat des Emetins handelt. Wie die nachstehend mitgeteilten Versuche zeigen, scheint auch das Auftreten der Fluor-

escenz allgemein auf der Bildung von Acidylderivaten des Emetins zu beruhen.

Für diese Annahme sprechen folgende Versuche:

1. Wird Emetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat längere Zeit erhitzt, so erhält man ein Reaktionsprodukt, dessen wässeriger, alkalisierter Lösung Chloroform einen in dem letzteren mit grüner Fluorescenz löslichen Körper entzieht.

2. Beim Zusammenschmelzen von Emetin mit Weinsäure entsteht ein in Ammoniak langsam lösliches und aus dieser ammoniakalischen Lösung durch Natronlauge in Form eines gelblichen Niederschlages fällbares Reaktionsprodukt, welches von Chloroform zu einer grünbraun fluoreszierenden Flüssigkeit aufgenommen wird.

3. Wird Emetin mit Benzoesäureanhydrid im Schwefelsäurebade zusammengeschmolzen, so entweicht Wasser und man erhält als Reaktionsprodukt eine bräunliche, grün-braun fluoreszierende Masse. Dieselbe ist unlöslich in Wasser und Ammoniak, leicht löslich hingegen in Alkohol bezw. Chloroform zu rotbraunen, dunkel grün fluoreszierenden Flüssigkeiten. Auf Zusatz von Wasser fällt das Produkt in braunen, öligen Tropfen aus, welche von den vorgenannten Lösungsmitteln leicht wieder gelöst werden.

4. 0,30 g Emetin wurden nach Udransky und Baumann[12]) mit 5 ccm Benzoylchlorid und 50 ccm 10prozentiger Natronlauge bis zur Erzielung einer klaren Lösung zusammengeschüttelt.

Nach eintägigem Stehen hatte sich ein gelbrotes Oel ausgeschieden, das nach dem Waschen mit Wasser von Alkohol leicht zu einer rötlichen, schön gelbbraun fluoreszierenden Flüssigkeit aufgenommen wird.

Die Erforschung der Natur dieser Produkte mufs weiterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Der Versuch: eine Doppelverbindung von Emetin und Brechweinstein zu gewinnen, war von negativem Erfolge.

Beim Behandeln von Emetin mit Monochlojod — die alkoholische, mit einem Ueberschufs des Reagens versetzte Lösung der Base

[12]) B. B. 21 (1888) S. 2744.

wurde bis zum Eintritt einer dunkel-rotbraunen Färbung erwärmt, hierauf abgekühlt und durch Verdünnen mit Wasser das Reaktionsprodukt ausgefällt — erhält man ein Perjodid der Base in Form eines dunkelbraunroten, körnigen Niederschlages. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol zu einer rotgelb gefärbten Flüssigkeit. Wird diese letztere mit feuchtem Silberoxyd erwärmt und filtriert, so erhält man ein Filtrat, welches die charakteristische braungrüne Fluorescenz der Farbbase besitzt. Ebenso erhält man eine fluoreszierende Flüssigkeit, wenn man die alkoholische Lösung des Jodids durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfärbt, hierauf mit Kalilauge neutralisiert, eindampft und den Rückstand nach dem Alkalisieren mit Kalilauge durch Chloroform extrahiert.

Abbau des Emetinmoleküls.

Bereits in meiner ersten Mitteilung hatte ich des Umstandes Erwähnung gethan, dafs Emetin von rauchender Salzsäure selbst beim Erhitzen im Druckrohr auf 170° so gut wie nicht verändert wird, dafs aber dennoch beim Oeffnen des Rohres das Auftreten geringer Mengen eines mit deutlich grüner Flamme brennenden Gases beobachtet wurde (c. l.). Diese auf stattgehabte Bildung von Methylchlorid deutende Erscheinung veranlafste mich, das Verhalten der Base gegen rauchende Jodwasserstoffsäure zu prüfen. Der Versuch war von Erfolg begleitet: Erhitzt man Emetin mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Glycerinbade, indem man die Reaktionsgase mit Hilfe eines Kohlensäurestromes in alkoholische Silbernitratlösung leitet, so beobachtet man alsbald die Ausscheidung eines weifsen, krystallinischen Niederschlages von Jodsilber-Silbernitrat.

Hierdurch ist aber der Beweis für die Gegenwart von Methoxylgruppen im Emetinmolekül erbracht.

Die quantitative Bestimmung derselben nach Zeisel ergab folgende Werte:

0.2795 g Emetin mit vorher ausgekochter und mit 8 Proz. Essigsäureanhydrid versetzter Jodwasserstoffsäure erhitzt, lieferten: 0,4788 g Ag J = 22,59 Proz. (OCH_3). Unter Zugrundelegung der Emetinformel

$C_{30}H_{40}N_2O_5$ würde dieser Prozentgehalt vier Methoxylgruppen entsprechen:

Gefunden:	Berechnet für $\underbrace{C_{26}H_{28}N_2O.(OCH_3)_4}_{508}$
Proz. 22,59	24.40.

Damit erhält die bisher nur durch das Papaverin vertretene Gruppe der tetramethoxylierten Pflanzenbasen einen zweiten Vertreter in dem Emetin.

Bereits oben wurde auf das wahrscheinliche Vorkommen von Hydroxylgruppen im Emetinmolekül hingewiesen. Die Gegenwart von vier OCH_3-Gruppen beschränkt zugleich die Anzahl derselben auf eine einzige. Dafs diese aber höchst wahrscheinlich vorhanden ist, ergiebt sich einesteils aus dem Verhalten des Emetins gegen Benzoesäureanhydrid bez. Benzoylchlorid (abgesehen von der Farbbase) und anderenteils aus der bemerkenswerten Löslichkeit des Emetins in Kalium- und Natriumhydroxyd, Ammoniak und den entsprechenden Carbonaten: eine Beobachtung, für die ich, trotzdem dieselbe von Paul und Cownley in Abrede gestellt wird, auch jetzt noch eintreten mufs.

Die experimentelle Bestätigung dieser Annahme vorbehalten, würde danach die Konstitution des Emetins vorläufig durch den Formel-Ausdruck:

$$C_{26}H_{27}N(OCH_3)_4.OH.N$$

und diejenige der Alkylemetonium-Verbindungen durch die Formel:

$$C_{26}H_{27}N(OCH_3)_4.OH.N{<}\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\X\ (\text{bez. }OH)\end{matrix}$$

wiederzugeben sein.

Endlich sei noch daran erinnert, dafs ich beim Behandeln von Emetin mit konzentrierter Salpetersäure das Auftreten eines intensiven Moschusgeruches zu beobachten Gelegenheit hatte.[13]) Inwieweit für die Entstehung einer derartigen riechenden Verbindung aus Emetin die inzwischen von Baur gemachten Beobachtungen in Betracht kommen, d. h. ob im Molekül des Emetins ein mit dem von Baur als Ausgangsmaterial zur Darstellung des sogenannten künstlichen Moschus verwendeten Tertiärbutyltoluol verwandter Kern ent-

---

[13]) l. c. S. 478.

halten ist, welcher beim Behandeln mit Salpetersäure in Form der Nitroverbindung abgespalten wird, mufs weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. [14])

Zum Schlufs sei noch besonders hervorgehoben, dafs diese wie die früheren Versuche mit einem, nach dem von Podwissotzky angegebenen Verfahren dargestellten, völlig amorphen, aber in seiner Zusammensetzung sicherlich einheitlichen Emetin ausgeführt worden sind, hinsichtlich dessen Schmelzpunktes die näheren Angaben bereits in der ersten Mitteilung [15]) enthalten sind. Nach dem oben (S. 465) zitierten Referat scheint es, dafs auch in diesem Punkte Paul und Cownley ihr Augenmerk lediglich auf frühere Arbeiten gerichtet haben, wenn sie sagen: „Le point de fusion n'est pas mieux établi“ (scil. als die physikalischen und chemischen Charaktere des Emetins).

Auf Grund der im Vorhergehenden referierten Versuche erfahren somit die auf S. 467 angeführten vier Sätze folgende Erweiterungen:

V. Wie mit Methyljodid, so verbindet sich das Emetin auch mit Aethyljodid zu einem Additionsprodukt: dem Aethylemetoniumjodid:

$$C_{30}H_{40}NO_5 \equiv N \lessdot^{C_2H_5}_{J},$$

welches durch Behandeln mit feuchtem Silberhydroxyd die entsprechende Ammoniumbase: das Aethylemetoniumhydrat:

$$C_{30}H_{40}NO_5 \equiv N \lessdot^{C_2H_5}_{OH}$$

liefert.

VI. Das Verhalten des Emetins gegen Säuren bez. Säurechloride wie gegen Alkalien und deren Carbonate macht die Gegenwart von Hydroxyl sehr wahrscheinlich.

VII. Beim Behandeln des Emetins mit Jodwasserstoff entwickelt sich Methyljodid, aus dessen quantitativer Bestimmung hervorgeht,

---

[14]) Derselbe Geruch tritt bekanntlich auch beim Behandeln von Bernstein bez. Bernsteinöl mit Salpetersäure auf. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs auch in diesen Substanzen ein ähnlich konstituierter Kern enthalten ist.

[15]) l. c. S. 466.

dafs im Emetin, wie im Papaverin, vier Methoxylgruppen enthalten sind.

VIII. Danach kann das Emetin höchstens eine Hydroxylgruppe enthalten.

IX. Die Konstitution des Emetins kann demnach mit grofser Wahrscheinlichkeit vorläufig durch die partiell aufgelöste Formel:

$$C_{26}H_{27}N(OCH_3)_4 . OH . N,$$

und diejenige der Alkylemetoniumverbindungen durch die entsprechende Formel:

$$C_{26}H_{27}N(OCH_3)_4 . OH . N \genfrac{}{}{0pt}{}{< C_nH_{2n+1}}{< X \text{ (bez. OH)}}$$

wiedergegeben werden.

X. Die noch unaufgelöste Gruppe „$C_{26}H_{27}N$" enthält vermutlich einen oder mehrere dem Tertiärbutyltoluol nahestehende Kerne.

Lausanne, im August 1894.*)

---

*) Wie in der Eingangsnote erwähnt wurde, haben die Herren Paul und Cownley inzwischen eine zweite Mitteilung veröffentlicht, auf deren eingehende Besprechung, welche hier zu weit führen würde, ich gegebenenfalls später zurückkommen werde. Es mag hier die Mitteilung ihres Hauptresultates genügen, nach welchem das gewöhnliche Emetin kein einheitlicher Körper wäre, sondern aus einem Gemisch zweier Basen:

dem eigentlichen Emetin $C_{15}H_{22}NO_2$ und
dem Cephaëlin . . . . $C_{14}H_{20}NO_2$

bestehen soll.

Demgemäfs wird nicht nur die von mir ermittelte Formel

$$C_{30}H_{40}N_2O_5$$

als falsch erklärt, sondern das summarische Endurteil lautet: As a consequence the analytical data given by these chemists (nämlich von Podwissotzky und mir) are of little value (S. 15).

Hierzu möchte ich folgendes bemerken: Zur Begründung der beiden obigen Formeln verfügen die genannten Herren Autoren über nur drei Elementaranalysen, von denen zwei auf das sogenannte eigentliche Emetin kommen, während der dritten das bisher unbekannte Cephaëlin seine Existenz verdankt.

Abgesehen von den im Kohlenstoffgehalt bestehenden Differenzen — im letzteren Falle, wo ein bei 100° getrocknetes Material verwendet wurde, dessen Gewicht dabei um nur — 4,78 Proz. abnahm, beträgt dieselbe 0,51 Proz.; im ersteren 0,35 bez. 0,78 Proz. — hätten sich die Herren Paul und Cownley noch eine, und wie es mir scheint, recht bedeutungsvolle Frage vorlegen sollen: „Können die obigen Formeln überhaupt Anspruch auf eine Diskussion erheben?" Die Antwort hätten sie ohne Mühe der als „Gesetz der paaren Atomzahlen" bekannten Erfahrungsthatsache entnehmen können, dafs die Summe der in dem Molekül einer organischen Verbindung enthaltenen ungeradwertigen Elementaratome stets eine gerade Zahl ist! Die Berücksichtigung dieses Gesetzes würde die

Herren Paul und Cownley sowohl vor der Aufstellung von Formeln wie

$$C_{15} H_{22} NO_2 \text{ und } C_{14} H_{20} NO_2,$$

wie auch — in Verbindung mit einer sorgfältigen Durchsicht meiner oben citierten Arbeit — vor der Ausübung einer ungerechtfertigten Kritik bewahrt haben. Endlich sei zur Wahrung der Priorität noch hervorgehoben, dafs ich bereits früher (Apotheker-Zeitung 1891, No. 28) auf die Fortsetzung der Untersuchung meinerseits hingewiesen habe und ersuche daher die Herren Fachgenossen, mir das Gebiet für die nächste Zeit auch weiterhin zu überlassen.

Nochmals über das Scammoniumharz.

Von H. Spirgatis.

(Eingegangen den 20. September 1894.)

Vor Kurzem veröffentlichte ich einige Bemerkungen über dieses Harz,[1]) weil mich ein Angriff Poleck's bezüglich meiner gröfseren Untersuchung desselben vom Jahre 1860[2]) dazu nötigte. Der Angriff befand sich in einer Arbeit Poleck's über Jalapin.[3]) Auf meine Bemerkungen erfolgte eine Entgegnung von Poleck.[4]) Durch Nachstehendes mag diese Entgegnung beantwortet werden. Die Verzögerung in der Beantwortung erklärt sich dadurch, dafs ich mir erst wieder die pharmaceutische Zeitung für Rufsland verschaffen mufste, welche hier nicht gehalten wird.

Poleck behauptet zuvörderst in seiner Entgegnung, die Dissertation seines Schülers Samelson über das Jalapin[5]) wäre von dem Autor selbständig ausgeführt worden. Dem steht jedoch entgegen, dafs Samelson S. 27 der Dissertation berichtet, die Arbeit sei unter Leitung von Poleck angefertigt. Wenn eine Arbeit unter Jemandes Leitung angefertigt worden ist, dann ist sie keine selbständige. Uebernimmt doch sicher Poleck auch die Verantwortlichkeit für seinen Artikel über Jalapin, obgleich die darauf bezüglichen Arbeiten von seinen Assistenten Dr. Grützner und Langer ausgeführt worden sind[6]), ja „Grützner“ mit besonderer Sorgfalt die Spaltungsprodukte des Jalapins und der Jalapinsäure studiert hat.“[7]) Ebenso irrig ist es, wenn Poleck in seiner Entgegnung

[1]) Dieses Archiv CCXXXII. 241.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharmac. CXVI S. 289.

[3]) Zeitschrift des allgemeinen österr. Apothekervereins. 1892. No. 19, 20, 21.

[4]) Archiv CCXXXII. 315.

[5]) Dissertation Breslau 1883.

[6] u. [7]) Z. d. allg. österr. Apotheker-Vereins S. 2 u. 6.

behauptet, eine Dissertation, also auch diejenige von Samelson, gelange einzig dadurch in den gröfseren wissenschaftlichen Kreislauf, wenn sie in einer Fachzeitschrift veröffentlicht wird. Beweis vom Gegenteil ist, dafs die Dissertation Samelson's in buchhändlerischen Preisverzeichnissen ausgeboten wurde und mehr noch, dafs ihrer bereits seit längerer Zeit in wissenschaftlichen Werken, beispielsweise: die Glycoside von O. Jacobson 1887 S. 92 u. f. ziemlich ausführlich Erwähnung geschieht.

Poleck kann es ferner nicht „einigermafsen komisch" finden, wenn er nach einer Erklärung der Irrtümer von Samelson suchte. Dafs er danach suchte, habe ich auch nicht komisch gefunden, wohl aber die Erklärung, welche er dafür gefunden zu haben glaubt; er versucht nämlich die unrichtigen Angaben von Samelson bezüglich der Zusammensetzung und Formel der Jalapinolsäure durch die Annahme zu erklären, derselbe müsse von der Aldehyd-Natur und Zusammensetzung seines Jalapinols so überzeugt gewesen sein, dafs er die von ihm angegebene Zusammensetzung der Jalapinolsäure als eine notwendige Konsequenz der Oxydation des Jalapinols ansehen mufste.

Nun hat aber Samelson zwar nicht die freie Jalapinolsäure, wohl aber das Baryum- und Silber-Salz derselben analysiert und giebt an, diese Verbindungen konform der von ihm angenommenen Konstitution der Jalapinolsäure zusammengesetzt gefunden zu haben. Soll daher jener Erklärungsversuch Poleck's Gültigkeit haben, so müssen diese Salze der irrigen Hypothese Samelson's über den chemischen Charakter des Jalapinols zu Liebe, sich ihm gegenüber anders zusammengesetzt gezeigt haben, als sie es in Wirklichkeit waren und wie es von W. Mayer in seiner so sorgfältigen Untersuchung des Jalapins[8]) für das Baryumsalz bereits 1855 festgestellt, von Poleck aber jetzt bezüglich dieses Salzes bestätigt, sowie bezüglich des Silbersalzes nachgewiesen worden ist.

Was endlich den Hauptstreitpunkt anlangt, Poleck's Angriff auf die von mir und W. Mayer beobachtete und identisch gefundene Zusammensetzung der Baryumsalze von Scammon- und Jalapinsäure, so mufs zuvörderst in Erinnerung gebracht werden, dafs

---

[8]) Annalen XCV. S. 130.

es sich hier einzig und allein um diejenigen Baryumsalze jener Säuren handelt, welche, wie ich es in meinen Bemerkungen wiederum ausdrücklich hervorgehoben habe, durch Behandlung des Harzes mit Barytüberschufs und längeres Kochen oder Schmelzen damit erhalten worden sind. Anders habe ich doch — und Poleck ist ja auch ähnlich verfahren — überhaupt kein Baryumsalz dargestellt. Und es liegt doch auf der Hand, dafs hier auch nur allein von demjenigen Mayer'schen jalapinsauren Baryum die Rede sein kann, welches auf gleiche Weise gewonnen wurde, von derjenigen Verbindung, von welcher Mayer sagt, dafs alle anderen bei längerem Kochen mit Barytüberschufs in sie übergehen[1]), die mithin am leichtesten und sichersten von stets derselben Zusammensetzung erhalten wird.

Wenn Poleck daher in seiner Entgegnung einwendet, dafs das Scammonin nach Kromer verschiedene Mengen von Baryt zu binden vermöge, je nachdem das Baryumhydrat in der Kälte oder Wärme einwirke und wenn er ferner berichtet, W. Mayer habe, je nachdem er gewöhnliche oder höhere Temperatur, weniger oder mehr Baryt anwendet, in zehn verschiedenen Darstellungen Baryumsalze der Jalapinsäure erhalten, deren Baryumoxydgehalt von 9,5 bis 24 Proz. wechselt, so ist das kein irgendwie stichhaltiger Einwand.

Und ebenso wenig ist zu begreifen, was Poleck damit bezweckt, wenn er in seiner Entgegnung Mayer und mir aus unseren Analysen der in Rede stehenden Baryumsalze eine Formel berechnet, welche in einfacheren Beziehungen zum Jalapin und Scammonin und deren gesamtem chemischen Verhalten stehen soll, als die von uns angenommene. In dieser Controverse handelt es sich zunächst nicht um die Formeln jener Salze, sondern in erster Reihe um ihre prozentliche Zusammensetzung. Formeln aufzustellen ist leicht, die Zahlen sind biegsam. Welchen Sinn aber hat aufserdem diese Formel, wenn Poleck in seiner Arbeit über Jalapin unsere Angaben, aus welchen er die Formel ableitet, für „hinfällig“ erklärt.

Und denselben Sinn hat es doch, wenn er in seiner Entgegnung sagt „Salze mit einem anderen Baryumgehalt, als dem von 26,52 Proz.

[1]) Annalen XCV, S. 144.

konnte ich in wiederholten Darstellungen nicht erhalten und warum Spirgatis — er hätte hinzufügen können, und Mayer — kein Salz mit einem höheren Baryumgehalt, als dem von 21.75 Proz. erhalten hat, vermag ich nicht zu entscheiden" und wenn er dann den Schlufs zieht: „da aber Jalapin und Scammonin indentisch sind, so fällt der Vorwurf von Spirgatis, wie ich über die Zusammensetzung einer Verbindung urteilen konnte, welche ich meiner eigenen Angabe nach nie unter Händen hatte, in sich zusammen". Auch dies kann doch nur heifsen: meine (Poleck's) Behauptung bezüglich der Zusammensetzung des scammonsauren Baryums ist die richtige, die Angabe von Spirgatis hingegen irrig.

Indessen dürfte der obige Schlufs Poleck's mit weit gröfserem Rechte umzukehren sein, denn Poleck steht mit seiner Angabe über die Zusammensetzung des jalapinsauren Baryums und seiner Behauptung über diejenige des scammonsauren Baryums völlig vereinzelt da, während die für das jalapinsaure Salz nicht nur von W. Mayer, sondern nunmehr auch von Kromer erhaltenen Zahlen — was Poleck beim Durchlesen der Kromer'schen Arbeit nicht entgangen sein konnte — genau dieselben sind, welche ich vor mehr als dreifsig Jahren und jetzt wieder gleichgültig, ob ich wie früher bei 100⁰ oder wie jetzt zwischen 100 und 115⁰ trocknete, für das scammonsaure Baryum ermittelt habe. Mayer fand in auf vorerwähnte Weise erhaltenem Salz 21,74 und 21,52 Proz. Baryum[1]), Kromer in aus drei verschiedenen deutschen Quellen stammendem Jalapin ebenfalls bei Kochhitze dargestelltem jalapinsaurem Baryum: 21,52, 21,37 und 21,64 Proz. Baryum[2]) und nur in einem Falle, wo er Jalapin verarbeitete, welches aus einer französischen Quelle stammte, einen anderen Wert, aber nicht einen höheren, sondern im Gegenteil einen niedrigeren, nämlich 17,61 Proz. Ich aber fand im scammonsauren Baryum früher 21,75; 21,63; 21,75 21,65 Proz.[3]) Baryum und jetzt 21,70; 21,73; 21,67 und 21,57 Proz. Baryum[4]). Ferner erhielt Kromer als höchsten Wert für ebenfalls in der Hitze dargestelltes scammonsaures Baryum 21,1 Proz. Baryum[5]).

[1]) Annalen XCV. 142.
[2]) Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland. Jahrgang XXXI. 709.
[3]) Annalen CXVI. 303.
[4]) Archiv CCXXXII. 243.
[5]) Pharm. Ztg. f. Rufsl. XXXI. 674.

Hienach darf ich es wohl getrost der Entscheidung jedes Unbefangenen überlassen, wessen Behauptung betreffs der Zusammensetzung des scammonsauren Baryums die gröſsere Glaubwürdigkeit verdient und meine gerechtfertigt zu sein, wenn ich meine Angaben über die Zusammensetzung des Scammoniumharzes und seiner Derivate nach wie vor in allen Stücken aufrecht erhalte, die Behauptung Poleck's aber bezüglich des Baryumgehaltes des scammonsauren Baryums einer zutreffenden Begründung entbehrend erkläre.

Und damit halte ich diesen unerquicklichen Streit fürs erste für abgeschlossen und glaube keine Veranlassung zu haben, auf etwaige weitere Entgegnungen Poleck's eingehen zu sollen. Wohl aber bin ich in der Lage, Scammoniumharz zur Verfügung stellen zu können, damit die Richtigkeit meiner Angaben noch anderweitig bestätigt werden kann.

Zur Frage der Identität von Cytisin und Ulexin.

Von Dr. A. Partheil.

In seiner Abhandlung über die Identität des Cytisins mit dem Sophorin[1]) nimmt Herr Prof. Plugge nochmals die Priorität für den Nachweis der Identität des Cytisins und Ulexins für seinen Schüler v. d. Moer in Anspruch und zwingt mich dadurch, wiederum auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Als Kobert[2]) die Vermutung aussprach, die beiden letzteren Basen könnten vielleicht identisch sein, weil deren physiologische Wirkung diesen Schluſs nahelegte, galt für das Cytisin die von Husemann[3]) aufgestellte Formel $C_{20}H_{27}N_3O$, für das Ulexin war von Gerrard und Symons[4]) die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}N_2O$, welche sich als

[1]) Dieses Archiv 232.
[2]) Deutsche Mediz. Wochenschr. 1890, 406.
[3]) Neues Jahrbuch XXXI, 1.
[4]) Pharm. J. Trans. 1889, (3) XIX, 1029.

völlig richtig erwiesen hat, ermittelt. Ferner beschreibt Husemann das Cytisin als in Chloroform fast unlöslich, Ulexin aber löst sich nach Gerrard und Symons sehr leicht in Chloroform. Die letzteren beiden Forscher[5]) traten daher Kobert's Annahme scharf entgegen. Körper, welche verschiedene Molekularformeln besitzen, können eben niemals identisch sein. Als nun v. d. Moer[6]) die Unrichtigkeit der Husemann'schen Cytisinformel erkannt hatte und diesem Alkaloïde die ebenfalls unrichtige Formel $C_{11} H_{16} N_2 O$ zuerteilte, blieb immer noch ein Unterschied von 2 H in den Formeln der beiden fraglichen Verbindungen. Wenn ich[7]) also in einer früheren Abhandlung ausführte, dafs Herr v. d. Moer die Identität von Cytisin und Ulexin nicht bewiesen, sondern nur behauptet habe, so mufs ich diesen Satz auch heute noch in vollem Umfange aufrecht erhalten. Sicher hat doch Herr v. d. Moer die Formel $C_{11} H_{16} N_2 O$, welche er selbst aufstellte, für das Cytisin für richtig gehalten, die von Gerrard und Symons dem Ulexin zuerteilte Formel $C_{11} H_{14} N_2 O$ zieht er nirgends in Zweifel, hat sie also wohl ebenfalls für richtig gehalten. Ich achte den wissenschaftlichen Wert der Arbeiten des Herrn v. d. Moer hinsichtlich unser Kenntnis des Cytisins und Ulexins sicherlich nicht gering; von dem exakten Beweise der Identität der beiden Basen kann aber erst die Rede sein, nachdem ich auf Grund eines umfangreichen analytischen Materiales unzweifelhaft festgestellt hatte, dafs beiden Alkaloïden die Formel $C_{11} H_{14} N_2 O$ zukommt.

Herr Prof. Plugge, der seiner Zeit[8]) Herrn v. d. Moer erklären liefs, dafs den von mir[9]) gegebenen Ziffern kein allzugrofser Wert beizulegen sei, weil ich dasselbe Alkaloïd in der Platindoppelverbindung als zweisäurige Basis, in der Golddoppelverbindung als einsäurige Basis annähme, hat jetzt stillschweigend die von mir erwiesene Formel $C_{11} H_{14} N_2 O$ für das Cytisin

---

[5]) Ebenda 1890, XX, 1017.
[6]) Dieses Archiv 229, 48.
[7]) Ebenda 230, 472.
[8]) Dieses Archiv 229, 68.
[9]) Ber. XXIII, 3201.

acceptiert; der von ihm angerufenen Wahrheit halber wäre es daher nach Vorstehendem, angezeigt gewesen, wenn er sich auch hinsichtlich des Identitätsnachweises von Cytisin und Ulexin in gleicher Weise der von mir vertretenen Auffassung angeschlossen hätte.

Pharm. chem. Institut zu Marburg, den 1. Oktober 1894.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.




ARCHIV

DER

PHARMACIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 232, Heft 7.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1894.



Beiträge für das Archiv sind an die Herren Geh. Rath Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 14. Dezember 1894.

INHALT.

Eingegangene Beiträge.

C. Aweng, Ueber den Succinit . . . .

Fr. Power, Ueber die Bestandteile des amerikanischen Pfefferminzöles . . . .

O. Döbner, Vorkommen des Citronellals neben Citral im Citronenöl.

O. Döbner, Ueber das Polysulfhydrat des Brucins . . . . . .

O. Döbner, Nachweis des Chinolins im Braunkohlentheer . . .

(Geschlossen den 30. November 1894.)



Fig. 1.
Rȧndia dumetorum Lam.



Ueber die Früchte der *Randia dumetorum Lam.*

Von Dr. M. Vogtherr-Weimar.

(Eingegangen, den 6. September 1894.)

Die erste Veranlassung zu dieser Arbeit gab die Ankündigung der Firma Gehe & Co. in Dresden (1.) von der Ankunft der Früchte von *Randia dumetorum Lam*, die unter dem Namen „Gelaphal“ in Ostindien als Brechmittel und als Heilmittel gegen Dysenterie im Volksgebrauch seien. Auf meine Anfrage, betreffend den Ankauf dieser Früchte, erbot sich die genannte Firma aufs liebenswürdigste mir dieselben frisch von Ostindien beschaffen zu wollen und hierdurch gelangte ich in den Besitz eines Postens von 2 ko. derselben, die frisch getrocknet und von kräftigem, durchdringendem Geruch waren.

Die älteste der mir vorliegenden Nachrichten über die Verwendung und das Vorkommen ist die von Decandolle (2.): *in Indiae orientalis litore frequens: — fructus pisces inebriat.* — Aehnliches berichten Oliver (3.), sowie David Hooper (4.) in seiner Arbeit: Einige Drogen aus Brittish Sikkim: er schätzt hier die Gröfse der Beeren des im Himalaya wachsenden Strauches auf 1—1½ Zoll engl. Dagegen wird auch von anderer Seite der Früchte als eines alten Volksheilmittels der Inder Erwähnung gethan, welches zuerst durch die Ausstellung der britischen medizinischen Gesellschaft in Birmingham in Europa bekannt wurde. Das Mittel soll nach den bezügl. Berichten (5.) in grofsen Dosen als Emeticum gegeben werden. Das Pericarp besitze einen starken durchdringenden Geruch und enthalte Baldriansäure Neuerdings ist die mit Weingeist und Aether bereitete Tinktur von Sawyer geprüft worden und hat sich als gutes Antispasmodicum bewährt (5.), das wirksame Prinzip sei wahrscheinlich ein Saponin.

Eine ziemlich ausführliche Darlegung der Wirkung und Anwendbarkeit der Gelaphal-Früchte finden wir in den orientalischen Reiseberichten Joh. Martin Honigberger's (1851). (6.) Derselbe war während mehrerer Jahre Leibarzt indischer Fürsten zu Lahore. Er rechnet die Früchte der *Randia dumetorum L.* (bei H. als *Gardenia dumetorum Rxb.* bezeichnet) zu den stark wirkenden Arzneimitteln der Tab. C. und verwendet dieselben gegen eine grofse Anzahl von Krankheiten, u. A. gegen Geschwüre der Nase und der Ohren, Entzündungen der Augen und Ohren, bei Schwerhörigkeit, bei Abscessen aller Art, wobei besonders die mit Wasser abgeriebene Fruchtschale mit oder

ohne Zusatz von Bdelliumgummi vorzügliche Dienste leisten soll. Dann aber empfiehlt er die Anwendung des Mittels besonders bei Husten, Schnupfen, Kopfschmerz, Katzenjammer, bei zahlreichen Uebeln des Magens, ferner bei Fiebern, bei unterdrücktem und übermäfsigem Schweifs, bei Krampf, bei Stuhlzwang und Durchfall und rühmt sehr die grofse Hilfe, die ihm dieses Mittel in der Choleraepidemie in Lahore 1835 geleistet habe. Auch gegen Opiumrausch sei es angewandt worden. In Lahore seien die Früchte officinell; sie würden im Gebirge gesammelt und nach Lahore zum Verkauf gebracht.

Ondaatze, Koloniearzt auf Ceylon, schreibt die Hauptwirksamkeit den Samen zu. Nach seiner Meinung seien sie bestimmt, die Ipecacuanha zu verdrängen, da sie in Dosen von 0,3—0,6 g wie Ipecacuanha wirkten. Aehnlich verhielten sich übrigens die Samen (oder Früchte ?) der *Randia uliginosa*, welche in Indien besonders gegen Dysenterie gebraucht würden.

Ueber die Wirkungen der Samen berichtet endlich Joh. L. Schlimmer in seinem seltenen lithographierten Werke: *Terminologie Medico-Pharmaceutique et Anthropologique Française-Persane: Teheran, Lithographie d'Ali Goulli Khan:*

Semen Gardeniae dumetorum (*Randiae d.*) *pers. Djoze cocèll, vomi-purgatif véhément, à la dose de 16 grains, qui affaiblirait tellement, que jusqu'à une semaine après on en ressentirait les effets; — l'auteur de Mèkhzèn èl Edviyèh observe qu'à la dose de 60 grains ces semenees agissent comme poison et conseille de recourrir dans ces cas aux affusions continues d'eau froide sur tout-le-corps et aux boissons refraîchissantes aromatisées.*

Diese Notizen machten den Wunsch in mir rege, auf die nähere Untersuchung der Früchte einzugehen.

Botanisch-Systematisches.

Randia dumetorum Lam. syn. Gardenia dumetorum Rxb., Heckengardenie, engl. *Bushy gardenie*, franz. *gardène*, türk. *asfah*, *afsat*, arab. *afs*, *afis*, pers. *mazu*, indisch *madschufel*, ist ein Baum oder Strauch aus der Familie der Rubiaceae, Ufam. Gardenieae.

Die Gattung Randia findet sich zunächst 1788 von Jos. Gaertner (8.) beschrieben, der aber unsere Art nicht als *Randia dumetorum*, sondern als *Ceriscus malabaricus Gaertn. (syn. Gardenia spinosa Retz, G. spinosa Thunbg)* aufgenommen hat. Nicht zu verwechseln hiermit ist *Randia malabarica Lam.*, in Malabar und Cochinchina, franz. *gratgal;* die Beschreibung, die Lamarck von deren Früchten giebt (9.), ist eine wesentlich andere; dagegen entspricht die Zeichnung der Pflanze bei Lamarck (10.) im äufseren

den Exemplaren des Berliner Universitätsherbars, wie ich mich persönlich überzeugen konnte.

Decandolle (11.) beschreibt unsere Art ausführlich und stimmt im wesentlichen überein mit den Angaben von Oliver (12.) und von Wight u. Arnott (13.), während Hooker fil. (14.) mit *Randia dumetorum Lam.* mehrere Arten, die im Habitus oft recht verschieden ausfallen, wie *R. nutans DC., longispina DC., floribunda DC.* und noch eine große Anzahl anderer Arten, unter dem gemeinsamen Namen *R. dumetorum Hooker fil.* vereinigt. Infolge dessen erscheint die Beschreibung Hookers auch viel allgemeiner gefaßt, als die vorher angegebenen.

Ich lasse hier nunmehr die Originalbeschreibung der Pflanze nach Oliver (12.) in deutscher Uebersetzung folgen, unter Hinzufügung der Synonyme und abweichender Angaben anderer Autoren. Die beiliegende Zeichnung der Pflanze ist eine verkleinerte Kopie der Tafel aus Wight, *Icones II 580.*

Randia dumetorum Lam. Fig. 1.

Syn: *Gardenia dumetorum Rxb.* (15.)
Posoqueria dumetorum Rxb. (16.)
Ceriscus malabaricus Gaertn. (8.)
Randia dumetorum Hooker, ex parte. (13.)

Ein steifer dorniger Strauch

A small tree or rigid shrub. (Hooker)

Zweige lang, oft mit seitlichen Blattsprossen versehen, beinahe kahl, hellgrau oder braun. Dornen gegenständig, $^1/_4$—1 Zoll lang.

Spines stout straight, horizontal, often long and strong. (Hooker.)

Blätter oval-länglich oder beinahe eirund, an der Spitze abgerundet, am Grunde gewöhnlich keilförmig, kahl oder durch kurze dünne Haare besonders auf den Adern rauh; beinahe $^1/_3$—3, oder $^1/_6$—$2^1/_2$ Zoll (engl.) lang; auf jeder Seite der Mittelrippe 4—6 bisweilen sehr undeutliche Seitennerven.

Stiples ovate, acuminate (Hooker).

Leaves when young, slightly pubescent. (Wight.)

Fig. 1. Randia dumetorum Lam.: Fruchtzweig, Blüte, Frucht, Fruchtknoten im Durchschnitt.

Der Blattstiel wird $^{3}/_{4}$ Zoll lang oder kürzer. Die Blüte ist fünfzählig, bisweilen 4 zählig, $^{1}/_{4}$—$^{3}/_{4}$ Zoll lang, stark riechend, weifs oder orangegelb, einzeln oder zu wenigen beisammen, gewissermafsen der Axe entspringend, oder auf kurzen Seitensprossen sitzend, auf zarten Blütenstielen von $^{1}/_{8}$—$^{3}/_{4}$ Zoll Länge.

Flowers subsessile, greenish-yellow or white. (Hook.)

Floribus sessilibus subterminalibus. (DC.)

Flowers terminal on the young shoots, shortby predicelled. (Wight.)

Der Kelch ist kahl oder behaart; die Röhre glockenförmig, die krautartigen Zipfel breiteiförmig oval oder länglich, zeitweise auch verkümmert oder unscheinbar.

Calyx-tube terete-strigose; teeth very variable, sometimes spathulate (Hooker).

Calycis limbo quinquepartito, lobis corolla villosa paulo brevioribus. (DC.)

Die Blumenkrone ist aufsen angedrückt behaart; die Röhre viel länger als die Kelchzipfel, mit einem Haarring nahe dem Rande, aufsen seidenhaarig oder angedrückt behaart; der Saum weit zurückgebogen.

(Corolla $^{1}/_{2}$—$^{3}/_{4}$ inches in diameter; lobes oval or oblong. (Hooker.)

(Corolla on the inside near the base with a ring of erect dens hairs. (Wight.)

Die Frucht ist kuglig oder eiförmig, $^{1}/_{2}$—$1^{1}/_{2}$ Zoll lang, meist mit dem Kelche gekrönt. Das Pericarp ist mehr oder weniger dick, fest, kahl oder etwas haarig.

Berry many-seeded, yellow, – smooth or obscurely ribbed. Seeds compressed, inbedded in pulp. (Hooker.)

Bacca subglobosa, flavescens, bilocularis etc. (DC.)

Ueber das Vorkommen unserer Art berichtet

Decandolle: (11.) *ad Indiae orientalis litora frequens.*

Hooker fil.: (14). Sie wächst im subtropischen Himalaya, von Jamma ostwärts, in Sikkim bis 4000 Fufs aufsteigend; von da südwärts nach Chittagong, Pegu, Martaban und der westlichen Halbinsel; nicht verbürgt in Assam, dem Khasia-Gebirge, Silhat und der östlichen Halbinsel; zerstreut in Java, Sumatra Süd-China und dem östlichen tropischen Afrika.

Wight: Sie findet sich gemein in den meisten Teilen von Indien und geht bis Ceylon, Hongkong und dem Malayischen Archipel. In Afrika findet sie sich im Nillande, und zwar in Abessinien (Schimper), im Sennaar (Kotschy), in Madi (Spake und Grant), im Djurlande (Schweinfurt); ferner im Mozambique-Distrikt (Kirk) und zwar besonders an der Mündung und am Unterlaufe des Sambesiflusses.

Beschreibung der vorliegenden Früchte.

Die mir vorliegenden Früchte sind rotbraun bis braun, eiförmig oder rundlich, 3—5 cm lang, 2—4 cm dick; am Grunde mit einer etwas vertieften Narbe, vom abgerissenen Fruchtstiel herrührend, versehen; am oberen Ende verschmälert bis etwas zugespitzt, mit dem Reste des Kelches gekrönt. Dieser Rest erscheint meist knopfig, aufsen mit pergamentartiger Hülle, an der die Kelchzipfel indessen nicht mehr nachgewiesen werden können, und innen kreisförmig wulstig mit radialen Streifungen nach einem vertieften Centrum, in dem der Griffel gesessen hat. — An der äufseren Fruchtschale bemerkt man mehrere (bis 12) Längswulsten, meist undeutlich, an der Spitze und am Grunde aber deutlich erkennbar, denen dazwischen liegende Vertiefungen entsprechen. Die Oberfläche der Frucht ist unregelmäfsig höckerig und feinrunzelig; die Runzeln selbst sind etwas heller, als der Grund. Die Oberhaut ist kahl; das Gewicht der Früchte ist 10—25 g. (Vergl. Jos. Gaertner, *de fructibus etc.* (8.) — Beim Aufschlagen erkennt man die zwei Samenfächer. (Fig. 2a u. b) Die Frucht schale ist sehr hart, an den Seiten bis 6 mm, an den Ansatzstellen der Scheidewand bis 8 mm, nach dem Griffelende bis 12 mm dick. Im Querschnitt erkennt man, dafs die Frucht etwas seitlich zusammengedrückt ist, (Fig. 2b) sodafs die Scheidewand an der schmalen

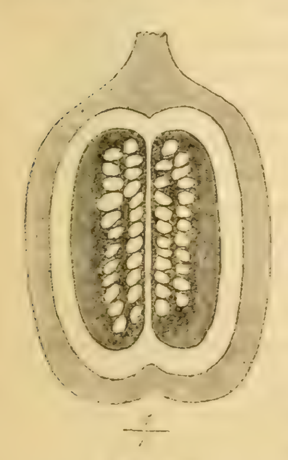


Fig. 2 a.

Fig. 2. Frucht: a) Längsschnitt.

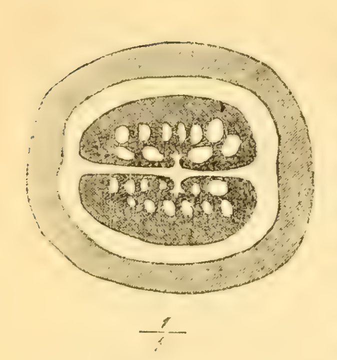


Fig. 2 b.

Seite eingesetzt ist und der Breitseite parallel läuft. Die Dimensionen gröfserer Früchte sind hier etwa 35 : 38 mm. — Die Fruchtschale läfst makroscopisch drei gesonderte Schichten erkennen und zwar a) eine lederartig-holzige, poröse Aufsenschicht von weifs und rot marmoriertem Aussehen, welche von kräftigen Gefäfsbündeln der Länge nach durchzogen ist; (Fig. 2 d.) b) eine Hartschicht von gelbbrauner Farbe und grofser Widerstandsfähigkeit; c) eine zarte, weifsliche, schimmernd seidenglänzende, vielfach wulstige Innenhaut. Die ledrige Aufsenschicht ist etwa 3—4 mm, die Hartschicht 2—3 mm dick, während die glänzende Innenschicht 1 mm selten erreicht. Die Querwand ist dunkler als die übrigen Schichten, hartpergamentartig oder holzig. Sie trägt an den in der Mitte stehenden Placenten eine sehr grofse Anzahl von Samen, — bei kräftigen Früchten bis 100 Stück in jedem Fache, (vergl. Gaertner (8.) *Semina in singulo loculamento plura, sedecim et ultra!)* welche bisweilen so dicht auf einander sitzen, dafs die innersten Samen an der Aufsenseite der Fruchthäufchen nicht wahrgenommen werden können. (Fig. 2 c.) Das Fruchtfleisch (caro mollis, medice crassa; Gaertner) (8499) ist vollständig eingetrocknet und erteilt den Samen, die es dicht überzieht und fest zusammenklebt, eine fast schwarze Farbe. — Die von dem Fruchtmus befreiten Samen sind dunkelbraun bis rotbraun, etwa 5 mm lang, 3,5 mm breit und 2 mm dick; sie sind also seitlich zusammengedrückt: die eine Seitenfläche ist beinahe gerade, die ihm gegenüberliegende ist ausgebaucht. (S. den Querschnitt Fig 3 a.) Die Oberfläche erscheint unter der Lupe feingrubig. Das

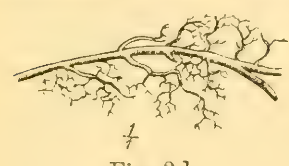


Fig. 2 d.



Fig. 2 c.

Fig. 2. Frucht: b) Querschnitt, c) ein Samenhäufchen, d) Gefäfsbündel des Pericarps.

breitere Ende ist abgerundet, das schmälere zugespitzt und zeigt hier in Gestalt eines gelblichen Fleckes an der Samenschale das durchscheinende Würzelchen des Keimlings. Weicht man ein Samenhäufchen, welches sich beim Oeffnen der Frucht leicht samt der Placenta von der Scheidewand ablöst, in lauwarmem Wasser auf und trennt die Samen sehr vorsichtig, so, dafs der Nabelstrang von den Samen nicht abreifst, so findet man, dafs der Nabel, der sonst kaum zu erkennen ist, unmittelbar neben der Mikropyle liegt. Die Nabelstränge sind sehr verschieden lang, wodurch das Uebereinanderliegen der Samen möglich wird.



Fig. 3a.

An dem Samen lassen sich drei Samenhäute unterscheiden, von denen die inneren beiden gleichgestaltet sind. (Gaertner l. c.: *Integumentum simplicissimum arachnoideum aut vix nullum.*) Sie umschliefsen ein Endosperm, welches hornartig hart, sehr durchscheinend, ja fast durchsichtig ist. Im durchfallenden Lichte ist es fast farblos und enthält viel fettes Oel. Von dem spitzen Ende des Samens geht schief nach oben der Keimling. Er liegt in einem Hohlraum des icht spaltbaren Endosperms, (vergl. Fig. 3a., b., c.) ist ungefähr 3 mm lang und nimmt also mehr als die Hälfte der Samenlänge ein. (Gaerter: *longitudine dimidii fere albuminis.*) Das Würzelchen mit dem hypocotylen Gliede ist 2 mm, die beiden Kotyledonen sind 0,8—1 mm lang. Die letzteren sind herzförmig, mit deutlicher anastomosierender Nervatur versehen und liegen parallel der Breitseite des Samens, aber schief aufeinander, so dafs man beim Auslösen des Keimlings aus dem Endosperm

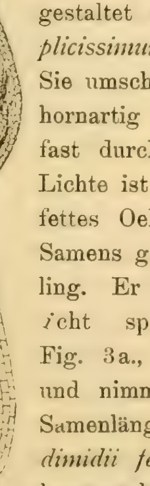


Fig. 3b.

Fig. 3c.

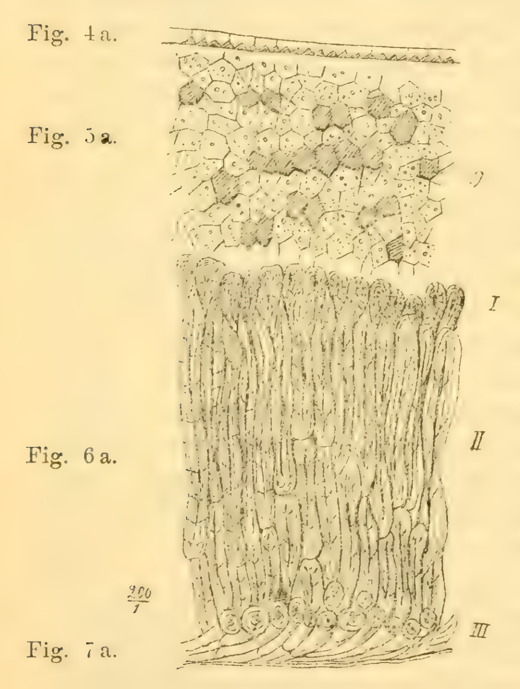
Fig. 3. a) Endosperm Querschnitt, b) Keimling von vorn, c) Keimling von der Seite.

sogleich beide Kotyledonen erkennt. (Fig. 3b). Das Knöspchen ist winzig klein und nur unter dem Mikroskop erkennbar. (Fig. 3c.)

Anatomie der Frucht.

1. Pericarp und Samenanlagen.

Das Pericarp läfst, wie oben angedeutet, makroskopisch 3 Schichten erkennen: 1. die äufsere korkähnliche Hülle; 2. die Hartschicht; 3. die glänzende Innenschicht.



1. Die äufsere korkähnliche Hülle besitzt zunächst eine Epidermis, die aus flachen, viereckigen Zellen mit getüpfelten Wänden besteht. (Fig. 4a u. b.) Nach der Behandlung mit Eau de Javelle erscheinen die Wände durch Genfer Reagens (16.) gelb, der Inhalt rot. Schwefelsäure zerstört die Zellwand nicht. Man erkennt hieraus, dafs diese Zellen cuticularisierte Wände haben, wie auch vorauszusehen war. Die Epidermis ist reich an Spaltöffnungen.

Auf die Epidermis folgen 3—4 Reihen rotgelb oder braun gefärbter Zellen, die durch Eisenchlorid schwarzgrün gefärbt werden (Fig. 5.); sie enthalten also Gerbstoff. Solche gerbstoffhaltigen Zellschichten wechseln später mit farblosen Zellschichten ab, wodurch das marmorierte Aussehen des Pericarps hervorgebracht wird. Untersucht man die Gerb-

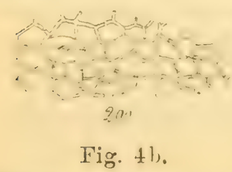


Fig. 4b.

Fig. 4—7. Pericarp.
Fig. 4. Epidermis: a) Querschnitt, b) Flächenansicht.

stoffzellen näher. (Fig. 5a bei g, Fig. 5b und 5c), so beobachtet man folgendes:



Fig. 5b.

Kalilauge färbt den Inhalt leuchtend rotgelb und bewirkt das Austreten von Oeltropfen.

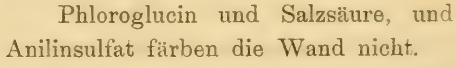
Ammoniak löst den Inhalt auf.

Chlorzinkjod sowie Schwefelsäure lösen die Zellwand nicht auf; ersteres färbt sie braungelb.

Nach der Behandlung mit Eau de Javelle färbt Genfer Reagens den Inhalt gelb, die Wandung schön rosenrot; letztere scheint demnach verkorkt zu sein.



Fig. 5c.



Phloroglucin und Salzsäure, und Anilinsulfat färben die Wand nicht.

Bei Behandlung mit Eau de Javelle erscheint der Inhalt aus mehreren Elementen zusammengesetzt. Man erkennt zunächst einen gröfseren Kern in der Mitte (a) und kleinere Körner (b) in der Umgebung. Jodjodkalium färbt die letzteren hellgelb, und läfst im Kerne einen graugelb gefärbten innersten Teil (c) erkennen, welcher in orangegelb gefärbte Teile eingebettet ist. Diese letzteren Anteile werden durch Anilinviolett kaum verändert, während der Teil (c) und die Körnchen (b) blauviolett, die Wände aber rotviolett gefärbt werden. Eisenchlorid färbt den Kern a grünschwarz. Der Inhalt dieser Zellen besteht also aus einem Gerbstoffklümpchen und eingetrocknetem, ölhaltigem Protoplasma.

Die farblosen Zellen dieser Partie wurden durch Schwefelsäure sofort zerstört; die Wand wurde durch Jodjodkalium und Schwefelsäure blau gefärbt und gelöst; die Wand ist also eine Cellulosehaut.

Runde Kügelchen im Inhalt erwiesen sich als Harz und Oel; beide wurden durch Alkannatinktur rot gefärbt; das Oel konnte

---

Fig. 5. Parenchymschicht: a) Querschnitt, b) und c) Gerbstoffzellen.
Fig. 6. Hartschicht: a) Querschnitt.
Fig. 7. Kutikularisierte Innenhaut: a) Querschnitt.

durch Behandlung mit Benzin entfernt werden; beide Inhaltstoffe lösen sich in kochendem Alkohol.

Diese Schicht ist an der ganzen Frucht von 10—12 starken Gefäfsbündelsystemen durchzogen, deren jedes aus einem starken Stammbündel besteht und mit 10—12 nach drei Seiten gerichteten reich verzweigten und mit einander anastomosierenden Aesten versehen ist. Fig 3d zeigt ein solches Bündel, durch Behandeln mit konz. Kalilauge und Auswaschen mit Wasser isoliert, in natürlicher Gröfse. Der Hauptstrang besteht aus mehreren Tracheen im Innern und einer stark entwickelten Sklerenchymscheide lang gestreckter, stark verdickter Zellen mit sehr engem Lumen. Die Hauptäste dieses Fibrovasalsystems liegen meist dicht der Hartschicht an und endigen fast unverjüngt, aber meist gespalten in den Griffelresten an der Spitze der Frucht.

2. Die Hartschicht. Diese zerfällt in drei nicht allzu scharf gesonderte Teile. (Figur 6a.) Sie besteht durchweg aus stark verdickten Sklerenchymzellen mit schief aufsteigenden Tüpfelkanälen. Kalilauge färbt sie gelb, Schwefelsäure löst sie nicht, wohl aber Schwefelsäure und Jodkalium unter Bläuung. Saure Anilinsulfatlösung färbt sie gelb, Phloroglucin und Salzsäure rot; Genfer Reagens färbt gewisse Stellen bräunlich, andere läfst es farblos.



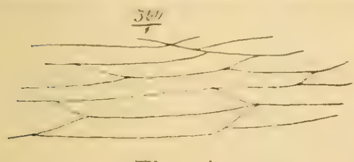
Fig. 6b.

Die der korkähnlichen Schicht zunächst liegenden Zellen (Fig. 6a I), die etwa zwei Reihen einnehmen, sind kurz oder mehr oder weniger keilförmig mit verhältnismäfsig weitem Lumen; die darauf folgenden sind ziemlich lang, meist cylindrisch uud radialgestreckt.(Fig.6a).II Die innerste Schicht aber läuft zunächst radial, biegt sich aber dann und kleidet die Fruchthöhle endlich in Form tangentialgestreckter Fasern aus (Fig. 6a III und 6b), sodafs diese bündelweise parallel laufen, während die einzelnen Bündel sich mehrfach kreuzen. Hierdurch wird das innen wellige Aussehen der Hartschicht bedingt.

Fig. 6. Hartschicht: b) Flächenansicht der Schicht III.


(Fig. 7.)

3. Die glänzende Innenfläche der Fruchtschale besteht aus einer einzigen Zellage langgestreckter inhaltloser Zellen mit sehr widerstandsfähigen Wänden. Ihr Verlauf ist horizontal. Diese zarte Haut wird von konz. Schwefelsäure selbst beim Erwärmen nicht angegriffen, Chlorzinkjod, sowie Jodkalium und Schwefelsäure färbt sie gelb, Genfer Reagens gelbbraun. Diese Schicht ist also wiederum cuticularisiert (Fig. 7).


Fig. 7b.

4. Die Scheidewand zeigt die Elemente der Hartschicht und ist von der unter 3. beschriebenen Cuticularschicht überzogen. Beim Kochen mit Kalilauge, wie es zum Isolieren der Gefäfsbündel nötig ist, spalten sich die beiden Fruchtblätter von einander; die Scheidewand zerfällt in zwei Hälften, zwischen denen wiederum Fibrovasalstränge verlaufen. Die Zellen der Fruchtwand sind heller gefärbt, als die hier befindlichen Sklerenchymzellen. Die Fibrovasalstränge führen nach der Placenta und laufen in die Nabelstränge. Diese ähneln in ihrem Bau durchweg den Verzweigungen der Fibrovasalstränge und sind dicht umhüllt von den Schleimzellen des Fruchtfleisches.

5. Das Fruchtmus. Das Fruchtmus ist zwar sehr stark zusammengetrocknet, so dafs man beim Oeffnen der Frucht nichts davon bemerkt. Denn es legt sich dicht an die Samen an und läfst deren Form und Farbe deutlich erkennen. Macht man aber durch den trockenen Samen einen Querschnitt und bringt man diesen in Wasser, so quillt der Schleim auf der Samenhaut auf, bis die Schleimschicht etwa 1—1½ mm dick ist. Unter dem Mikroskop zeigt sich dann, dafs dieser Schleim über die Epidermis erst ein strukturloses Häutchen, dann abgerundete Palisadenzellen bildet, an deren Spitze sich noch viele Reihen kugliger oder ovaler Zellen ansetzen. Verfolgt man diese Zellreihen nach aufsen, so nimmt man wahr, dafs die letzten Zellen von der Oberfläche alle nahezu gleich weit entfernt

Fig. 7. Kutikularisierte Innenhaut: b) Flächenansicht.

sind, also gewissermafsen selbst eine Oberfläche der Schleimhaut bilden. Die einzelnen Zellen lassen sich nun leicht von einander trennen (Fig. 8). Sie sind mit körnigem Inhalt angefüllt, werden durch Kalilauge, sowie durch Schwefelsäure nicht verändert, doch treten im letzten Falle Krystallbüschel auf, die sich auf Zusatz von Wasser lösen. Chlorzinkjod löst die Zellhaut und färbt den Inhalt gelb; Kupferoxydammoniak löst die Schleimzellen ebenfalls auf: Jodjodkalium färbt den Inhalt orangegelb; Jodjodkalium und Schwefelsäure löst die Zellwand und färbt den Inhalt schmutzig rot, hier und da etwas grünlich oder bläulich. Genfer Reagens färbt sie rosenrot; die Farbe verschwindet durch heifsen Alkohol. Mit Salpetersäure giebt der Schleim keine Schleimsäure.

Hieraus ergiebt sich, dafs die Schleimzellen der Randiafrüchte nicht einem Fruchtfleisch angehören, sondern aus der obersten Samenhaut sich entwickeln und von einer Cellulosehaut umgeben sind.

6. Der Samen. Den Samen umhüllen aufser der Schleimschicht noch 3 schwer trennbare Häute. — Die äufsere Samenschale (Fig. 9a) besteht aus lückenlos aneinander schliefsenden, tafelförmigen Zellen mit gekrümmten Wänden. Sie sind (Fig. 9b) beinahe farblos, haben aber punkt- und streifenförmige Verdickungen, von denen die letzteren parallel der seitlichen Zellwand verlaufen. Diese Schicht wird durch Kalilauge nicht angegriffen; Schwefelsäure quellt sie auf; durch Chlorzinkjod wird sie dunkler gefärbt, ebenso mit Jodjodkalium; auf ferneren Zusatz von Schwefelsäure wird sie nicht blau. Genfer Reagens färbt sie hellgelb, die Verdickungsschichten dunkler. — Behandelt man die

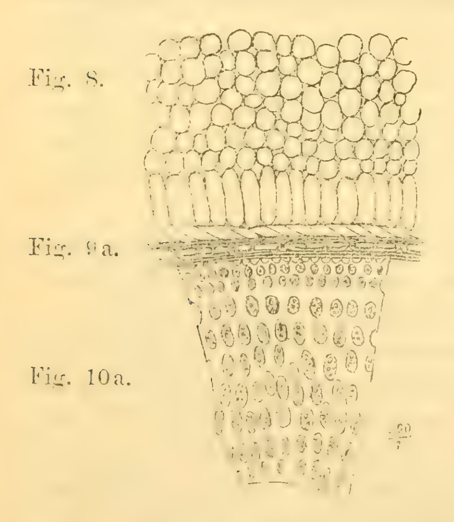


Fig. 8—10. Samen.
Fig. 8. Schleimschicht.

Zellen mit Schulze'schem Gemisch und färbt darauf mit Genfer



Fig. 9b.

Reagens, so erscheinen die Zellwände, wie vorher gelb, das Innere der Zelle erscheint aber jetzt von einem rosenroten Gitterwerk von Verdickungsschichten durchzogen, welches einen freien Raum zwischen sich und der seitlichen Zellwand läfst. An einzelnen Stellen wird aber auch dieser freie Raum dann von Verdickungsschichten durchsetzt. Die Verdickungsschichten reichen von der unteren bis zur oberen Wand der flachen Zellen; deshalb erscheinen die Zellen dieser Schicht auf zarten Querschnitten von Säulen durchzogen. (Fig. 9a.)

Die zweite und dritte Schicht sind gleichgestaltete. Sie scheinen aus dem inneren Integument der Samenknospe entstanden zu sein. Beide Schichten bilden gelbgefärbte Häute; die zweite ist dunkler, als die dritte; in beiden aber lassen sich durch keine Aufhellungsmittel Zellwände nachweisen. Zwar durchziehen nach den verschiedensten Richtungen und in verschiedensten Entfernungen helle

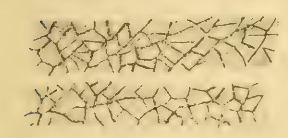


Fig. 9c.

Linien die Häute, doch halte ich dieselben für Risse, da diese Schicht beim Behandeln mit Schulze'schem Reagens in einzelne Zellen nicht zerlegt werden kann. Von der äufseren Schicht und dem Endosperm ist sie äufserst schwer trennbar. Reagentien gegenüber verhält sie sich wie die vorige, doch wirken weder Chlorzinkjod noch Schwefelsäure quellend. Genfer Reagens färbt sie orangegelb. (Fig. 9c.)

Das Endosperm besteht aus isodiametrischen rundlichen oder länglichen Zellen. Diese lassen in der Mitte des Samens einen Hohlraum für den Embryo, und von dieser Höhlung aus sind die Zellen beinahe strahlenförmig nach aufsen geordnet. (Fig. 10a.) Die äufsersten Zellen sind überaus klein. Behandelt man etwas große Oberhautschnitte des Samens mit Schulze's Reagens, so sieht man

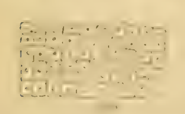


Fig. 10c.

die obersten Endospermzellen durch die Oberhautzellen hindurch in Parallelreihen angeordnet (Fig. 10c.) und so klein, dafs 30—40 Stück auf dem Raum einer einzigen Oberhautzelle Platz haben. Alle Endospermzellen sind stark verdickt; die Ver-

Fig. 9. Testa u. Tegmen: a) Querschnitt, b) Flächenansicht der Testa, c) Flächenansichten des Tegmen.

dickungsschichten sondern sich bei Behandlung mit Chlorzinkjod schalenförmig ab. Das rundliche Lumen ist mit Proteïnstoffen und Oel angefüllt; Stärke konnte nicht nachgewiesen werden. Chlorzinkjod färbt den Inhalt gelb, die Wand zunächst sehr blaſsgelb, allmählich blau; Schwefelsäure bewirkt nur das Austreten von Oeltropfen; Kalilauge verändert die Zellwand nicht, löst aber den Inhalt mit Ausnahme des Oels auf. Jodjodkalium färbt gelb, auf Zusatz von Schwefelsäure blau; allmählich wird die Zellwand gelöst, während die Inhaltstoffe als gelbe eiförmige Klümpchen ungelöst bleiben. Genfer Reagens färbt die die Zellwand kaum, den Inhalt rosenrot. Isoliert man die Zellen (Fig. 10b) durch Behandeln mit Kaliumchlorat und Salpetersäure, so erscheinen sie ziemlich unregelmäſsig, bald länglichrund, bald rund, bald keilförmig. Genfer Reagens färbt jetzt den Inhalt gelb, die Wandung rosenrot. Schwefelsäure und Kalilauge lösen jetzt die Wand und lassen den Inhalt ungelöst und gelb gefärbt zurück.



Fig. 10b.

D. Der Keimling zeigt an der Auſsenseite des Würzelchens und des hypocotylen Gliedes sehr zarte prosenchymatische Zellen mit meist horizontalen Querwänden. Stellt man einen Querschnitt durch die Mitte des Embryo dar (Fig. 11a), so beobachtet man, von auſsen nach innen vorschreitend, zunächst eine einschichtige Epidermis von kleinen viereckig-rundlichen Zellen. Hieran schlieſsen sich

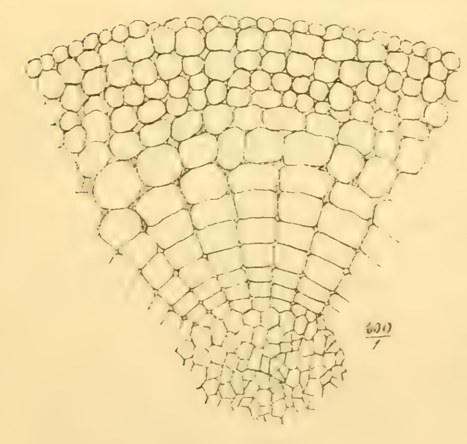


Fig. 11a.

Fig. 10. Endosperm: a) Querschnitt, b) einzelne Zellen isoliert durch $KClO_3$ u. HNO_3, c) Flächenansicht der äuſsersten Endospermschicht.

8—9 Reihen beinahe konzentrischer Zellreihen von rundlichem Querschnitt, welchen sich unregelmäfsig verteilte und ungleich grofse Intercellularräume bilden. Weiter nach innen geht die runde Form allmählich in eine nahezu quadratische über. Hieran schliefst sich eine weitere, sich scharf abhebende Schicht von etwa 6 Zellreihen, deren Zellen, viereckig mit abgestumpften Ecken, in konzentrischen Kreisen und genau radial angeordnet sind. Demgemäfs bilden sie vierekige Intercellularräume und bieten dem Auge ein sehr regelmäfsiges Bild. Naturgemäfs werden diese Vierecke nach innen immer kleiner; ihr innerster Kreis umschliefst ein Centrum von isodiametrischen, polyedrischen, lückenlos aneinander schliefenden Zellen. Gefäfse sind nirgends nachweisbar. Alle Zellwände bestehen aus Cellulose. Im Inhalt ist Stärke nicht nachweisbar dagegen viel fettes Oel und Proteïnsubstanzen.

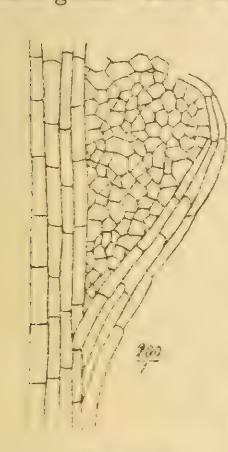


Fig. 11b.

Die Kotyledonen (Fig. 11b) haben einen stark hervortretenden Mittelnerv, von dem beiderseitig vier hakenförmig gebogene, anastomosierende Seitennerven ausgehen. Beide bestehen aus reihenweis nebeneinander liegenden langgestreckten Zellen mit horizontalen Querwänden und sehr geringer Ausdehnung. Das zwischen den Nerven liegende Gewebe besteht aus sehr kleinen polyedischen Zellen.

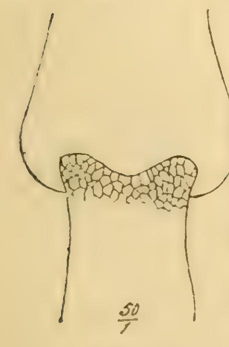


Fig. 11c.

Die Plumula (Fig. 11c) ist äufserst klein und wenig entwickelt. Von der Breitseite des Embryo gesehen, erscheint sie als ein zweihökeriges, sattelförmiges Gebilde, an dem man noch keine Aehnlichkeit mit Blattgebilden erkennen kann. Sie besteht ebenfalls nur aus sehr kleinen polyedrischen Zellen.

Chemischer Teil.

Analyse der Früchte.

Die verarbeiteten Früchte waren von ziemlich ungleicher Beschaffenheit. Eine Anzahl derselben war kleiner, von mehr grauer

Fig. 11. Keimling: a) Querschnitt der Radicula, b) Nervatur der Kotyledonen, c) Plumula.

Farbe, mit dünner, holziger Fruchtschale versehen; die Samen waren von einer trockenen, häutigen, im Wasser aufquellenden, grauen Schicht bedeckt, der Geruch schwach; andere waren gröfser, lebhaft rotbraun, das Perikarp war korkähnlich und dicht, das Fruchtmus glänzend schwarz und klebrig. Der Geruch dieser Früchte war kräftig, an frisch geschwärztes Leder erinnernd. Das Perikarp wurde gepulvert und in wohlverschlossenem Gefäfse aufbewahrt. Hierbei liefs sich nahezu vollständig die Korkschicht von der Hartschicht trennen. Die Fruchtstände, in denen die Samen dicht verklebt waren, liefsen sich durch Behandlung mit Wasser in Fruchtmus und Samen sondern; die Lösung der Pulpa wurde auf dem Dampfbade in ein trockenes Extrakt verwandelt. Hierbei ergab sich durchschnittlich folgende Beschaffenheit der Randiafrüchte:

Perikarp: Korkschicht . . .	53,3	Proz.
„ Hartschicht . . .	18,7	„
Fruchtschicht: Pulpa-Extrakt	7,9	„
Samen: . . .	18,3	„
Feuchtigkeit	1,8	„
	100,00	Proz.

Analyse des Perikarps.

Bei der Analyse des Perikarps, wie auch der übrigen Fruchtteile wurde im wesentlichen die von Dragendorff (Pflanzenanalyse 1888) angegebene Methode befolgt: danach wurden die Pflanzenteile nach einander mit Petroläther, absolutem Aether, absolutem Alkohol, 0,2proz. Natronlauge, 10proz. Natronlauge, endlich mit Chlorwasser und Schulze'schem Reagens behandelt und die dabei erhaltenen Filtrate weiter untersucht. Nur in einzelnen Fällen, die im Folgenden genauer besprochen werden sollen, mufste ein abweichendes Verfahren eingeschlagen werden. Dadurch wurden nachstehende Daten erhalten:

Zusammensetzung des Perikarps der Randia dumetorum Lam.

Feuchtigkeit	13,420
Mineralsubstanzen	4,130
Eiweifs und Alkaloide	—.—
Aeth. Oel	0,032
Fettes Oel	1,024
Gerbsäure	0,365

Säuren, in Aether und Wasser löslich	0,187
Harz, ätherlöslich	0,508
Harz, alkohollöslich	1,440
Randiasäure	0,965
Glykosen, alkohollöslich	3,466
Saccharosen, alkohollöslich	0,722
Schleim	4,287
Laevulin	0,120
Glykosen, wasserlöslich	1,330
Saccharosen wasserlöslich	2,220
Säuren (Weinsäure etc.)	2,200
Metarabin	17,050
Pektin	1,520
Pararabin	0,220
Randiarot und Ammonfällung . . .	9,710
durch 10proz. Na OH zerstörte Kohlenhydrate	5,200
durch H Cl gelöste Kohlenhydrate .	2,950
durch Cl zersetzte Kohlenhydrate . .	4,164
durch $HNO_3 + KClO_3$ zersetzte Kohlenhydrate	5,325
Cellulose	14,150
Verluste	3,295
	100,00

Das Perikarp enthielt 0,0294 Proz. P_2O_5. Aufserdem wurde in der Asche Pb, Fe, Ca, Mg, K, H Cl, H_2SO_4 und H_2CO_3 gefunden.

Blei findet sich in dem Perikarp und in den Samen der Randiafrucht. Wegen der Seltenheit des Vorkommens von Blei in Pflanzenaschen erregte die Reaktion mein Mifstrauen, trotzdem es mir gelang aus dem gefällten Schwefelblei das Bleisulfat mit all seinen Eigenschaften und wiederholt abzuscheiden. Um jede Verunreinigung mit Blei auszuschliefsen, veraschte ich daher sowohl ganzes Perikarp als auch ungestofsene Samen und erhielt trotzdem in beiden Fällen aus der gebildeten Asche die für Blei charakteristischen Niederschläge und, obgleich die Menge des vorhandenen Bleis in beiden Fällen eine ungemein geringe war, habe ich doch versucht, sie in den Samen quantitativ zu bestimmen. Dort betrug der Bleigehalt 0,0204 Proz. des Samens (s. u.).

Das Perikarp erwies sich als stickstofffrei, enthielt also weder Eiweisstoffe noch Alkaloide. Das ätherische und fette Oel wurde

ebenfalls nach der von Dragendorff (18) gegebenen Methode gewonnen; das fette Oel schmolz bei 28° und war von grünlich-gelber Farbe und von Butterkonsistenz; es schien identisch mit dem Oel der Samen, von dem unten die Rede sein wird.

Die als Randiasäure bezeichnete Substanz wurde zuerst in dem alkoholischen Auszug des Perikarps bemerkt: sie bildet dort nebst Glykosen und Saccharosen den in Wasser löslichen Teil und ist daraus durch Zersetzung ihres Bleisalzes durch H_2S erhalten worden. Sie findet sich aber auch in den übrigen Teilen der Frucht und bildet einen hervorragenden Bestandteil der Pulpa. Aus diesen Gründen verweise ich auf die unten gegebene nähere Beschreibung der Säure.

Schleimähnliche Kohlenhydrate wurden dem Perikarp durch Natronlauge, sowohl von 0,2 Proz. als auch von 10 Proz. Gehalt entzogen und konnten durch Uebersättigen mit HCl und Zusatz des 2—3fachen Vol. Alkohol isoliert werden. Beide Schleimarten erwiesen sich als identisch und zwar als Metarabin, welches durch Behandlung mit NaOH, HCl und Wasser allmählich in Arabin überging und bei der Oxydation mit HNO_3 sowohl Schleimsäure, als auch die Paraschleimsäure von Malagutti (20. p. 320) gab. Bei der Inversion entstand daraus eine Zuckerart, die nicht Arabinose war, da ihr Osazon schon bei 78—80° sich verflüssigte. — Das durch Natronlauge von 10 pCt. dem Perikarp entzogene Kohlenhydrat war keineswegs identisch mit dem Holzgummi Poumarève's und Figuier's; es ergab sich aber auch, entgegen den Angaben Dragendorffs, dafs unter Umständen Natronlauge von 0,2 Proz. auch wohl nicht im Stande ist, einer Droge alles Metarabin zu entziehen, auch wenn sie wiederholt zur Anwendung gebracht wird.

Ueber Randiarot s. u. Spezieller Teil.

Analyse der Pulpa.

Das mit Wasser aufgeweichte Fruchtmus gab beim Eintrocknen im Dampfbade ein graubraunes Extrakt. Reifere Früchte entwickelten hierbei einen äufserst lieblichen, nicht allzustarken Fruchtgeruch, weniger entwickelte nicht. Beim Zerreiben des trockenen Extraktes rief der feine Pulverstaub sehr heftiges, mehrere Stunden anhaltendes Niesen und starker Hustenreiz hervor. — Der Versuch,

das Extrakt durch Auflösen und Filtrieren zu reinigen, blieb ohne Erfolg; die Lösung 1 : 100 war schleimig-gelatinös, die 1 : 300 filtrierte kaum; erst eine 0,1 prozentige Lösung konnte mit Hilfe der Wasserluftpumpe filtriert werden. Indessen konnte die schleimige Flüssigkeit nie soweit entfernt werden, daſs das Ungelöste hätte gewogen werden können. Um dies zu erreichen, wurde vielmehr der in Petroläther, Aether und absol. Alkohol unlösliche Teil des Extrakts mit der 50fachen Menge Wasser aufgeweicht und 100 g des Gemisches mit der doppelten Menge Alkohol vermischt; der hierbei unlösliche Rückstand bestand aus Pflanzenschleim und Celluloseresten, welche durch kochendes Wasser getrennt wurden.

Im Uebrigen wurden die quantitativen Bestimmungen wiederum nach Dragendorff's Analyse von Pflanzenstoffen ausgeführt; die Behandlung mit Natronlauge, Chlorwasser und Schulze'schem Reagens war überflüssig, da Wasser nur reine, in Kupferoxyd-Ammoniak leicht lösliche Cellulose übrig lieſs. Die hierdurch gewonnenen Resultate ergiebt folgende Zusammenstellung:

II. Zusammensetzung des Fruchtmus-Extraktes.

Feuchtigkeit	8,038
Mineralbestandteile	6,132
Fett	1,760
Harz	0,132
Glykosen	0,910
Saccharosen	1,310
Schleim	5,700
Eiweiſs	2,550
Cellulose	5,950
Dextrinähnliches	1,460
Randiasaponin	35,892
Randiasäure	14,650
Säuren (Weinsäure etc.)	13,090
Eiweiſs II	0,406
Verluste	1,720
	100,000

Das Extrakt gab die Stickstoffreaktion nach Lassaigne. Der Gehalt wurde quantitativ nach Kjeldahl bestimmt. — Petroläther löste 0,176 Proz., Aether 1,192 Proz., Alkohol 5,1 Proz. Weder in der ätherischen, noch alkoholischen Lösung konnten durch die allgemeinen Reagentien Alkaloide nachgewiesen werden, dagegen fand

sich in dem alkoholischen Auszuge wiederum Randiasäure, deren gröfste Menge aber nachträglich in wässriger Lösung sich zeigte. Die Behandlung des Extrakts mit Wasser und die Abscheidung von Schleim und Cellulose ist oben besprochen: die Lösung enthielt Dextrin, Zuckerarten, etwas Eiweifs, Randiasaponin und Randiasäure. Das eingedampfte Filtrat schied auf Zusatz von 4 Vol. Alkohol Dextrin ab: weiterer Zusatz von Aether, solange Trübung erfolgte, bewirkte Fällung von Rohsaponin, welches getrocknet und gewogen wurde. Das abgehobene saure Filtrat wurde von Alkohol und Aether befreit, der Rückstand mit Natriumcarbonat neutralisiert und die konzentrierte Lösung durch HCl gefällt; hierdurch wurde Randiasäure, welche durch ihr eigentümliches Verhalten beim Neutralisieren mit Na_2CO_3 und beim Erwärmen mit H_2SO_4 und Alkohol (s. u.) leicht zu identifizieren war, abgeschieden. Die Säure war aber stets mit Randiasaponin verunreinigt und von demselben kaum zu befreien; wahrscheinlich sind beide Körper mit einander chemisch verbunden. Von anderen Säuren konnten durch Bleiessig gefällt und durch H_2S isoliert werden: Phosphorsäure, Weinsäure, Aepfelsäure-Spuren und Citronensäure.

Analyse der Samen.

Die Samen sind aufserordentlich hart und zähe. Dem Pulvern setzen sie den gröfsten Widerstand entgegen. Schliefslich gelang die Herstellung eines feinen Pulvers durch Anwendung einer sehr feinen Pulvermühle und Zerreiben des erhaltenen Pulvers im Stahlmörser. Das Pulver ist hellgrau von öligem Geruch und fadem Geschmack. Mit Wasser geschüttelt, schäumt dieses, und giebt einen Auszug, der sich an der Luft bald trübt unter Abscheidung von coagulierten Eiweifssubstanzen.

Die Analyse der Samen wurde ohne wesentliche Abänderung nach der Dragendorff'schen Anweisung ausgeführt; die Bestimmung der Eiweifssubstanzen und Alkaloide wurde als gesonderte Arbeit vorgenommen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende:

III. Zusammensetzung der Samen.

Feuchtigkeit	11,026
Mineralbestandteile	1,700
N haltiges, als Eiweifs berechnet	14,218

Fett	1,462
Aether- und wasserlösliches	0,052
Harz, ätherlöslich	0,095
Harz, alkohollöslich	0,340
Säuren	1,420
Schleim	1,575
Glykose und Kohlenhydrate	2,020
Metarabin	1,712
Pararabin	0,700
Lignin, Kutikular- und incust. Subst.	3,781
Subst. der Mittellamelle, Hydrocellulosen	17,652
Cellulose	41,299
Verluste	0,638
	100,000

Zwei Stickstoffbestimmungen in je 1 g Samen, nach Kjeldahl ausgeführt, ergaben im Durchschnitt 2,273 Proz. N = 14,218 Eiweifs. — Die Asche enthielt neben Eisen, Aluminium, Calcium, Kalium, Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlensäure noch 0,683 Proz. P_2O_5 und 0,0204 Proz. Pb, beides auf 100 T. Samen bezogen.

Petroläther löste 1,462 Proz. Randiafett. Von demselben wurden später noch kleine Mengen gewonnen, so dafs folgende Eigenschaften desselben festgestellt werden konnten:

Randiafett ist von gelblich-grüner Farbe und von Butterkonsistenz; Schmelzp. 28—29°, spez. Gew. 0,9175 bei 20°. Säurezahl 13,8; Esterzahl 146,4; Verseifungszahl 160,2; Jodzahl nach 2 Stunden 43,24.

Aether löste 0,47 Proz. Harze und talgähnliche Substanzen, Alkohol 0,574 Proz. Pflanzensäuren, Wasser 6,808 Proz. Schleim, Glykosen, Ammoniumsalze, Eiweifs, Säuren.

0,2 proz. Natronlauge löste langsam die Eiweifssubstanzen. Es wurden mehrere Auszüge im Verhältnis 1 : 10 hergestellt und in jedem Auszug das durch Essigsäure und Alkohol Fällbare gewogen. Das 6,25 fache des Stickstoffgehaltes wurde als Eiweifs, der Rest als Metarabin in Rechnung gestellt; die Summe beider betrug 4,288 Proz.

HCl löste 0,7 Proz. Pararabin. Starkes Chlorwasser, wie auch Schulze's Reagens lösten beide neben Kohlenhydraten auch bestimmte Mengen von Eiweifssubstanzen auf; die Chlorwasserlösung gab auf Zusatz von Alkohol und Aether einen dicken, weifsen Nieder-

schlag, der stickstoffhaltig und vielleicht ein Chlorderivat einer Eiweifssubstanz war. Der in Schulze's Reagens unlösliche Rückstand von 41,299 Proz. erwies sich als stickstofffrei und bestand nur noch aus Cellulose.

Die stickstoffhaltigen Bestandteile nehmen im Samen eine hervorragende Stelle ein; ich habe den Versuch gemacht, sie zu isolieren.

Stickstoffhaltige Bestandteile des Samens.

Die zur Trennung der stickstoffhaltigen Bestandteile des Samens benutzten Methode schlossen sich ebenfalls im wesentlichen den von Dragendorff gegebenen Vorschriften an. Der wässrige Auszug gab durch Fällen mit CO_2 Globulin, das Filtrat durch HCl Legumin; die salzsaure Flüssigkeit mit Natronlauge und Essigsäure neutralisiert und mit Na Cl zum Kochen erhitzt, schied Albumin ab. Die Resultate wurden mit einer Eiweifsbestimmung nach Dragendorff's Tanninmethode verglichen und dadurch eine Eiweifsmenge gefunden, die durch CO_2, HCl, und Koagulation nicht gefällt worden war. Die durch Natronlauge von 0,2 Proz. gelösten Eiweifsstoffe erwiesen sich als Glutencaseïn, enthielten aber kein Glutenfibrin, Mucedin oder Gliadin. Die durch konzentrierte Schwefelsäure ausgezogenen Eiweifsstoffe charakterisierten sich durch eine Phosphorsäure haltende Asche als Nucleïne; sie waren aber gleichzeitig in Na OH löslich, durch verdünnte Säure aber nicht fällbar. Sie waren also schon in die Natronlösung übergegangen, aber nicht gefällt worden; um sie zu bestimmen, wurde eine besondere, durch Petroläther, Aether, Alkohol gereinigte Pulvermenge, direkt mit konz. Salzsäure ausgezogen und dieser Auszug mit dem mehrfachen Vol. Wasser gefällt. Der entstandene Niederschlag gab sich durch seinen N-Gehalt als Eiweifsstoff, durch den P_2O_5-Gehalt der Asche und seine Entstehung als Nucleïne zu erkennen, war aber in Wasser leicht und vollständig zu einer schäumenden Flüssigkeit löslich. Diese Nucleïne gaben die Adamkiewicz'sche Reaktion (Eisessiglösung durch konz. H_2SO_4 rot gefärbt) nur sehr undeutlich und wurden durch Millon'sches Reagens nicht gefärbt. —

Bei der Destillation der entfetteten Samen mit MgO konnte zwar NH_3 nachgewiesen werden; Na OH aber gab keine flüchtigen Monamine, welche die Isonitrilreaktion hätten geben müssen. 10 g Samenpulver

wurden nach der Methode von Sachsse (18. p. 21) auf Asparagin und Glutamin geprüft; beides konnte indessen nicht nachgewiesen werden.

Kessel (27) hatte auf das Vorkommen von Xanthin und Hypoxanthin als Zersetzungsprodukte des Adenins und Guanins aufmerksam gemacht; auch gab er eine Methode zum Nachweis dieser Stoffe in Pflanzenteilen, insbesondere in Samen. Das Vorhandensein von Nucheïnen im Randiasamen liefs auch einige dieser Körper erwarten, welche ich wenigstens qualitativ nachweisen wollte, da zur quantitativen Bestimmung der Vorrat meiner Samen zu gering war. Nach der Vorschrift von Kessel wurde der H_2SO_4-Auszug des Samens durch $Ba(OH)_2$ von H_2SO_4 und durch CO_2 von Ba befreit, mit Bleiessig gefällt, die Lösung durch H_2S entbleit und das Filtrat eingedampft. Eine Probe der konzentrierten Flüssigkeit gab mit Pikrinsäurelösung die bekannten büschelförmigen Krystalle des Guaninpikrats. Der Rest der Flüssigkeit wurde zum Nachweise des Xanthins und Hypoxanthins benutzt. Durch Silbernitrat wurde in dem ammoniakalischen, später mit HNO_3 und Harnstoff behandelten Filtrat kein Xanthinsilberpikrat gebildet, und durch Ammoniak kein Xanthinsilber gefällt, dagegen gelang es, bei der Erhitzung mit HNO_3 einen braunen Niederschlag zu erhalten, der in 10 prozentigem Ammoniak gelöst, durch sehr verdünntes Schwefelammonium von Silber befreit und mit Pikrinsäure geprüft wurde. Es konnten Krystalle erhalten werden, die mit denen der Pikrinsäure, des Ammoniumpikrats und des Ammoniumnitrats nicht identisch waren und die ich für Hypoxanthinpikrat halte, da sie in Wasser äufserst leicht löslich waren und erst bei nahezu vollständigem Eintrocknen des Tropfens entstanden.

Die Prüfung auf Alkaloide geschah unter Anwendung von 25 g Samenpulver nach der Staas-Otto'schen Methode. Er konnte weder aus der sauren, noch aus der alkalischen Flüssigkeit durch Aether etwas Alkaloidisches erhalten werden; ebenso wenig gab der Alkoholauszug, nachdem er durch CO_2 vom Alkali befreit worden war, einen alkaloidischen Rückstand. Nur Chloroform entzog der alkalischen Lösung Spuren einer Substanz, welche durch Kalium-Quecksilberjodid, Phosphormolybdaensäure, Gerbsäure, Jodjodkalium schwach getrübt wurde, die mit konz. Schwefelsäure, Salpeter-

schwefelsäure, und Fröhde's Reagens aber keine Färbung erlitt. Demnach scheint ein Alkaloid in sehr geringer Menge vorhanden zu sein, dessen Isolierung aber späteren Arbeiten überlassen bleiben mufs.

Die durch diese Versuche erhaltenen Resultate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

IV. Stickstoffhaltige Bestandteile des Samens.

1. Wasserlösliche:	
Globulin	0,36
Legumin	0,42
Albumin	0,76
durch Säure und Koagul. nicht gefällt	0,89
2. Alkalilösliche: Glutencaseïn	2,54
3. Salzsäurelösliche: Nucleïne	2,04
4. Unlösliche:	
durch Cl zerstört	1,76
durch $HNO_3 + KClO_3$ zerstört	4,73
NH_3 0,153 Proz., als Eiweifs berechnet	0,82
Geringe Mengen Guanin	
- - Hypoxanthin	
- - eines Alkaloids	
	14,32 Proz.
früher gefunden	14,25 „

Randia-Saponin.

Die wässrigen Auszüge der verschiedenen Teile der Randiafrucht schäumen stark beim Schütteln. Dieses Schäumen ist bei den Samenauszügen auf den Gehalt an wasserlöslichen Eiweifsstoffen zurückzuführen, während in der Pulpa, und vielleicht auch in dem Perikarp in minimalen Mengen, ein Saponin enthalten ist, dessen Anwesenheit schon 1891 von Sawyer (21.) vermutet worden war. Ueber die Darstellung dieses Randiasaponins fehlt aber in der Litteratur bis jetzt jede Mitteilung.

Ich verarbeitete das aus dem Fruchtmus bereitete Extrakt, von dem mir noch annähernd 100 g zu Gebote standen, auf Saponin. Als Vergleichsmethode dienten mir die der Saponindarstellung von Schrader, Rochleder, Ed. Stütz und die der Dorpater Autoren.

Schrader (23) erschöpfte das Extrakt der roten Seifenwurzel mit Weingeist und erhielt beim Erkalten Abscheidungen von Saponin, welches trocken ein weifses Pulver bildete.

Rochleder (24.) benutzte zur Saponinbereitung das Extrakt der weifsen Seifenwurzel. Er zog es mit 92 prozentigem Weingeist aus und wusch das unreine Produkt mit Aether. Später führte er das Saponin durch Barytwasser in Saponinbaryum über und zerlegte das letztere durch CO_2. Dem Baryumcarbonat entzog er das Saponin durch Kochen mit Weingeist.

Die Methode von Ed. Stütz (22), welcher das Extrakt der Quillayarinde auf Saponin verarbeitete, besteht darin, dafs das Extrakt mit 85 prozentigem Weingeist ausgezogen wird, das aus der Lösung in der Kälte binnen 24 Stunden freiwillig ausgeschiedene Saponin wird gesammelt und aus 90 prozentigem Weingeist „umkrystallisiert.“ Die letzten Mengen wurden, wenn auch unter sehr grofsen Verlusten, durch Tierkohle gereinigt. — Um später noch reineres Saponin darzustellen, wurde die Acetylverbindung gebildet und aus dieser das Saponin durch Behandeln mit Na OH regeneriert.

Kobert (25) fand, dafs viele Saponine, je nach der verschiedenen Darstellungsart, verschiedene chemische und physiologische Eigenschaften hatten. Er stellte fest, dafs das nach Schrader's oder Rochleder's Methode dargestellte und nach Rochleder durch $Ba(OH)_2$ gereinigte Saponin seine giftige Wirkung verloren hatte; ein Gleiches geschah durch Regenerierung des Saponins aus seiner Acetylverbindung nach Stütz. Er fand ferner, dafs in der Mutterlauge der Schrader'schen Saponinbereitung noch ein zweiter sehr giftiger Körper enthalten sei, der sich nach Schrader's Methode nicht vollständig trennen liefs; derselbe ist nicht als Verunreinigung anzusehen, sondern bildet neben Saponin ein Glied derselben homologen Reihe. Er benannte, nachdem er beide Körper getrennt und den Namen Saponin für die giftigen Substanzen fallen gelassen hatte, den durch Bleiacetat fällbaren Körper Quillayasäure, den durch Bleiessig fällbaren — Sapotoxin. Aus den durch H_2S zersetzten Bleiniederschlägen wurden die wirksamen Körper durch eine Mischung von 1 Teil absolutem Alkohol und 4 Teilen Chloroform ausgezogen und aus dieser Lösung durch Aether gefällt. —

An der Hand dieser Methoden habe ich versucht, einmal das Randiasaponin abzuscheiden, und sodann festzustellen, ob dasselbe eine einheitliche Substanz oder ein Gemisch verschiedener chemischer

Individuen sei, besonders solcher, die mit der Quillayasäure und dem Sapotoxin Kobert's verwandt seien.

Ich verfuhr folgendermafsen:

Je 25 g des trocknen Extrakts wurden mit $^1/_2$ Liter Weingeist von 75 Proz. am Rückflufskühler gekocht; das braune Filtrat wurde 24 Stunden in die Kälte gestellt. In dieser Zeit hatte sich ein sehr reichlicher, weifsgrauer, käsiger Niederschlag gebildet, welcher abfiltriert und ausgeprefst wurde. Die gesamten Prefsrückstände wurden dann getrocknet und zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben, welches heftig im Kehlkopf kratzte und anhaltendes starkes Niesen erregte. Es wurden auf diese Weise 35 Proz. erhalten. Um dieses Rohsaponin zu reinigen, wurde es am Rückflufskühler wiederholt mit der 10 fachen Menge Weingeist von 85 Proz. ausgekocht, der Auszug filtriert und mit dem doppelten Volumen Aether gefällt, der gebildete Niederschlag auf dem Filter mit Aether gewaschen und noch feucht auf Glasplatten gestrichen und getrocknet. Auf diese Weise wurde das Präparat bald heller, mufste aber noch mehrmals in gleicher Weise behandelt werden, bis es ein rein weifses Pulver gab. — Diese Operationen waren sehr mühevoll, 1. weil immer nur kleine Mengen in Arbeit genommen werden konnten und 2. weil der entstehende Niederschlag zwar scheinbar sehr reichlich ausfiel, in Wahrheit aber nur aus sehr leicht beweglichen, feinen Flocken bestand, die sofort die überstehende Flüssigkeit trübten, wenn das Gefäfs auch nur leise erschüttert wurde. Dieser zarte Niederschlag zog sich infolgedessen begierig in die Poren des Filters, aus denen er nicht wieder erhalten werden konnte. Wurde nun auf diese Weise zwar ein reineres Präparat erhalten, so war seine Gewinnung doch mit grofsem Verlust von Material verbunden, so dafs nach fünfmaligem Lösen und Fällen nur noch etwa $^1/_4$—$^1/_3$ der ursprünglichen Saponinmenge übrig geblieben war. — Durch die Anwendung von Tierkohle zum Entfärben erzielte ich keine Vorteile.

In mancher Beziehung bessere Resultate habe ich später versuchsweise nach folgender Methode erhalten:

Das trockene feinzerriebene Extrakt, wurde mit der 9 fachen Gewichtsmenge Wasser zu einem gleichmäfsigen Brei verrührt. Diese Mischung wurde mit dem doppelten Volumen Alkohol gemengt

und nach 24 Stunden das Gelöste abfiltriert. Der Rückstand wurde nochmals mit der Hälfte der vorigen Menge eines Gemisches aus 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol ausgezogen. Das nach abermals 24 Stunden erhaltene Filtrat wurde mit dem zuerst erhaltenen vereinigt und alles eingedampft, die erhaltene braune Masse wurde in nahezu trockenem Zustande mit absolutem Alkohol so lange ausgekocht, als dieser noch gefärbt erschien. In dieser Lösung befand sich der gröfste Teil der Randiasäure, während das noch aschenhaltige Saponin, hellbraun gefärbt, ungelöst zurückblieb. Die Lösung desselben in 85 proz. Weingeist war weingelb und gab beim Fällen mit Aether das Saponin, weniger Asche haltend, in fast weifsen Flocken, die durch mehrmalige Lösung in 90 proz. Alkohol und wiederholtes Ausfällen mit Aether, wobei grofse Ueberschüsse zu vermeiden sind, entfärbt wurden. Das so gereinigte Präparat wurde dann auf Glasplatten getrocknet, erwies sich aber auch dann noch nicht aschenfrei. Der Unterschied beider Methoden liegt darin, dafs bei der ersten Methode die Randiasäure teils dem Saponin anhaftet, teils in dem 75 proz. Weingeist gelöst bleibt. Bei der zweiten Methode enthält die Lösung in 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol fast nur Randiasäure und Randiasaponin, die sich durch Kochen mit Alkohol (absol.) ziemlich gut trennen lassen. — Gröfsere Mengen Randiasäure machen den Saponinniederschlag klebrig, während reineres Saponin halbtrocken bröcklich ist.

Aus dem bei späterer Gelegenheit gewonnenen Saponinblei versuchte ich, zur Vermeidung von H_2S, folgende Methode zum Abscheiden des Bleis und zur Reindarstellung des Saponins:

Das in Wasser verteilte Saponinblei wurde mit H_2SO_4 zersetzt; der Ueberschufs der Säure durch $BaCO_3$ entfernt: die Lösung erwies sich baryumhaltig; dieser Baryumgehalt wurde durch $^1/_1$ H_2SO_4 sehr genau ausgefällt. Dann gab das eingedampfte Filtrat kaum einen saponinähnlichen Rückstand.

Hierbei ergab sich:

Auch Baryumcarbonat führt das Randiasaponin in die Baryumverbindung über, von der der gröfste Teil niedergeschlagen wird und nur ein sehr kleiner Teil im Wasser gelöst bleibt. — Den Rest des Randiasaponinbleis zersetzte ich in weingeistiger Flüssig-

keit mit H_2S: die Masse war kalt gallertartig, erwärmt aber schied sich PbS ab; das Filtrat gab einen braunen Rückstand von Randiasaponin, der aber durch diese Operation nicht reiner geworden war. Ein Vorteil für die Reingewinnung des Randiasaponins war damit also nicht gewonnen.

Prüfung des Randiasaponins auf Randiasäure.

Um zu prüfen, ob das erhaltene Saponin frei von Randiasäure sei, kocht man eine Probe mit starkem Weingeist (96 Proz.) und schichtet die erhaltene Lösung auf das 10fache Volumen Wasser. Enthält die Lösung nur Saponin, so entsteht keine trübe Zone, und beim Umschütteln bleibt die starkschäumende Flüssigkeit klar. Bei Anwesenheit von Randiasäure dagegen entsteht entweder eine trübe Zone oder es trübt sich die Flüssigkeit wenigstens beim Umschütteln.

(Vergl. übrigens Randiasäure!)

Es lag nun zunächst daran, festzustellen, ob das Randiasaponin ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch von Körpern sei, insbesondere, ob eine dem Sapotoxin oder der Quillayasäure Kobert's ähnliche Substanz vorlag, oder vielleicht ein Gemisch beider. Zu diesem Zwecke wurden 2 g Saponin in 500 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit Bleiacetat im Ueberschufs gefällt. Das Filtrat, welches durch Bleiacetat nicht mehr verändert wurde, wurde auch durch Bleiessig nicht mehr getrübt, ein Zeichen, dafs eine dem Sapotoxin Kobert's ähnliche Substanz nicht vorlag.

Von dem erhaltenen Saponinblei wurden 0,125 g nach dem Trocknen bei 100° verbrannt. Es wurden 0,0179 g PbO erhalten, welches 14,32 Proz. Bleioxyd entspricht.

Eigenschaften des Randiasaponins.

Das Randiasaponin bildet gelbliche Lamellen, welche zerrieben ein weifses, amorphes Pulver geben. Es ist nicht hygroskopisch; bei 100° getrocknet, verliert es (im Mittel aus 3 Bestimmungen) 11,4 Proz. Wasser. — In Wasser löst es sich leicht, ebenso in warmem verdünntem Weingeist bis zu 85 Proz., in Alkohol ist es kaum löslich, ebensowenig in Aether. Die wässrigen Lösungen reagieren neutral, schäumen sehr stark und sind, je nach ihrer Konzentration, schleimig (1 : 1000) bis dickflüssig (1 : 100), und dann in der Kälte gelatinös. Starke Lösungen werden durch

konzentrierte $Ba(OH)_2$-Lösung gefällt, verdünnte nicht. Salzsäure von 25 Proz. und verdünnte Schwefelsäure (1+5) fällen das Randiasaponin als solches; Bleiacetat erzeugt einen durchscheinend gelatinösen, Bleiessig einen nicht durchscheinenden, weifsen, gelatinösen Niederschlag. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert, wohl aber nach längerem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter gleichzeitiger Abscheidung von Sapogenin. (s. u.)

Bringt man eine Probe des Randiasaponins in ein Reagensglas, fügt einen Tropfen Wasser und 2 ccm konz. H_2SO_4 hinzu, so wird die Flüssigkeit rosenrot und zeigt einen grünen Reflex, so dafs sie einer sehr verdünnten Eosinlösung ähnlich erscheint. In dem Mafse, als die Reinheit des Präparats abnimmt, verschwindet die Fluorescenz, die rosenrote Farbe geht in eine mehr gelbe oder braune über (s. Randiasäure). Nach 24—48 Stunden, oder später, wird die Lösung dunkelviolett und hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der Kohlenhydratreaktion von Molisch. Vielleicht verhält sich der Schwefelsäure und dem Glykosidzucker gegenüber das Sapogenin ähnlich, wie das α-Naphtol.

Beim Erhitzen beginnt das getrocknete Randiasaponin bei 245°, sich zu bräunen, bei 250° ist es braun und schäumt unter teilweiser Schmelzung stark auf. Nimmt man alsdann eine Probe des Rückstandes heraus, befeuchtet sie mit einem Tropfen Wasser, und schüttelt mit 2 ccm konzentr. Schwefelsäure, so entsteht eine bräunlich rosenrote Lösung mit kaum wahrnehmbarem Reflex. Eine Probe des geschmolzenen Randiasaponins mit Wasser geschüttelt, giebt eine Lösung, die nicht schäumt. $Ba(OH)_2$ fällt dieselbe; der Niederschlag ist in verdünnter HCl nicht löslich; der mit HCl behandelte Baryumniederschlag, mit Wasser gewaschen, ist auch in säurefreiem Wasser nicht löslich und schäumt auch nicht mit Wasser. Dem äufseren Ansehen nach gleicht der Rückstand dem Randia-Sapogenin. Die mit Na OH übersättigte salzsaure Lösung reduzierte Fehling'sche Lösung nicht. Es ergiebt sich hieraus, dafs Randia-Saponin, das Glykosid, beim Erhitzen in der Weise zersetzt wird, dafs das Sapogenin von dem Zuckermolekül sich trennt, wobei letzteres tiefere Zersetzung erfährt.

Bei stärkerem Erhitzen bläht sich das R.-Saponin auf, entwickelt brennbare Dämpfe und einen eigentümlichen brenzlichen Geruch,

bildet eine ziemlich schwer verbrennliche Kohle und hinterläfst schliefslich eine sehr geringe Menge kaliumhaltiger Asche.

Spaltung des Randia-Saponins.

Christophsohn hatte bei der Spaltung des Quillayasaponins (26 pag. 30) die Beobachtung gemacht, dafs dieses, wie auch die Saponine der Saponaria und Agrostemma sich weniger gut durch Schwefelsäure, als durch Salzsäure spalten liefsen. Er fand durch Titrieren mit Fehling'scher Lösung 63,7 Proz. Zucker und 35,8 Proz. Sapogenin. (26 pag. 33.) Christophsohn legt seinen Beobachtungen den Reduktionswert des Traubenzuckers unter, obgleich schon Rochleder und Schwarz 1854 (24. Bd. 11, 335) gefunden haben, dafs nicht Traubenzucker, sondern ein diesem Zucker nahestehendes Kohlenhydrat die eine Componente des Saponins sei.

Auf diesen Angaben fufsend, prüfte ich zunächst das Verhalten des Saponins gegen Schwefelsäure. 2 g Randiasaponin wurden in 300 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) gemengt Das Saponin wurde durch die Säure gefällt; trotzdem wurde die Mischung eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit reduzierte die mit Na OH neutralisierte Flüssigkeit die Fehling'sche Lösung nicht. Schwefelsäure wirkt also höchst wahrscheinlich nur sehr langsam spaltend auf Randia-Saponin. Der Versuch wurde unterbrochen und an seiner Stelle wurden folgende Proben angestellt:

I. 2,249 g bei 100° getrocknetes Saponin wurde in 300 g Wasser gelöst und mit 20 ccm officineller Salzsäure drei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. — Auch Salzsäure fällte das Randiasaponin als gelatinöse Masse; nach einiger Zeit aber veränderte sich das Aussehen der Flüssigkeit; sie wurde gleichmäfsig trübe und die gelatinöse Beschaffenheit des Niederschlages verlor sich. Nach Beendigung des Kochens wurde filtriert. Der Niederschlag hatte die unten besprochenen Eigenschaften des Randiasapogenins. Er wurde im Becherglas, schliefslich auf dem Filter, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, dann geprefst und bei 100° getrocknet; es wurden erhalten

1,4162 g = 62,967 Proz. Randiasapogenin.

II. 0,2304 g Randiasaponin, bei 100° getrocknet, wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm off. Salzsäure vermischt, und eine

Stunde lang über freiem Feuer gekocht, unter Ersatz des verdampfenden Wassers und unter allmählichem Zusatz von noch 3 ccm officineller HCl. Die Erscheinungen waren den oben angegebenen ähnlich. Das gewonnene Randiasapogenin wurde auf tariertem Filter gesammelt, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Es wurde erhalten

0,1445 g = 62,74 Proz. Randiasapogenin.

III. 0,2092 g Randiasaponin, bei 100° getrocknet, und wie in II. behandelt, gaben 0,1330 g = 63,57 Proz. Randiasapogenin.

Demnach berechnet sich aus diesen Versuchen:

I.	62,97	Proz.
II.	62,74	„
III.	63,57	„
Durchschnitt	63,09	Proz. Randiasapogenin.

Zur Bestimmung des gebildeten Zuckers wurde in der Weise verfahren, dafs das erhaltene stark saure Filtrat mit Natriumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade eingetrocknet wurde. Die gebildete Salzmasse wurde dann dreimal mit 90 prozentigem Weingeist ausgekocht. Nachdem das weingeistige Filtrat abermals verdunstet worden war, würde der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht und zu den nachstehenden Versuchen benutzt.

I. Der aus 2,249 g Randiasaponin erhaltene Rückstand wurde auf 250 ccm Flüssigkeit gelöst; 25 ccm der Lösung wurden nach Allihn (19. pag. 1.) mit alkalischer Kupfertartratlösung behandelt und das erhaltene Kupferoxydul im Wasserstoffstrome reduziert.

25 ccm Lösung gaben 0,0984 g Cu = 0,0501 g Zucker
250 ccm Lösung = 0,501 g = 22,33 Proz. Zucker

als Glykose berechnet.

II. 0,2304 g Randiasaponin gaben, wie oben, einen Rückstand, der auf 100 ccm Lösung gebracht wurde. Von dieser Flüssigkeit reduzierten

46,0 ccm = 5 ccm Fehling'sche Lösung
also 46,0 ccm enthielten 0,025 g Zucker
100 ccm „ 0,0544 g Zucker = 23,61 Proz. Zucker

als Glykose berechnet.

III. 0,2092 g Randiasaponin gaben, wie oben, einen Rückstand, der auf 100 ccm gelöst wurde. Von dieser Lösung reduzierten

52,1 ccm = 5 ccm Fehling'sche Lösung
52,1 ccm enthielten 0,025 g Zucker
100 ccm „ 0,048 g Zucker = 22,85 Proz. Zucker

als Glykose berechnet.

Erhalten wurden also:

I.	22,33	Proz. Zucker
II.	23,61	„ „
III.	22,85	„ „

Durchschnitt 22,93 Proz. Zucker als Glykose berechnet.

Um in die Natur des gebildeten Zuckers einen Einblick zu thun, wurde der Rest der wässrigen Lösungen dazu benutzt, die Phenylhydrazinprobe anzustellen. Die filtrierte Zuckerlösung wurde mit einer frischbereiteten filtrierten Lösung von 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 1,5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser gemischt und die Mischung 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Es schieden sich aus der braungelb gefärbten Flüssigkeit dicke braune Flocken aus, die auf dem Filter gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Es konnten indefs keine ausgebildeten Krystalle erhalten werden, sondern es entstand eine beinahe amorphe gelbbraune Masse. Bei dem Versuche, dieselbe in Aether zu lösen, ergab sich, dafs nur ein Teil derselben von Aether gelöst wurde, während der Rest als dunkelbraunes Pulver zurückblieb. Dieser Rest wurde nochmals in Alkohol gelöst und umkrystallisiert; ebenso wurde auch die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Das in Aether unlösliche, in Alkohol lösliche Osazon bildete zarte gelbe Krusten, die sich unter dem Mikroskope krystallinisch zeigten; ihr Schmelzpunkt lag bei 166—167°.

Das in Aether und Alkohol lösliche Osazon zeigt auch unter dem Mikroskope keine krystallinische Beschaffenheit; es schmilzt bei 176—177°.

Weitere Versuche zur Identifizierung dieser beiden Zuckerarten habe ich nicht vorgenommen.

Randia-Sapogenin.

Das bei der Spaltung des Randiasaponins erhaltene Randiasapogenin war getrocknet zunächst von brauner Farbe. In Wasser war es sehr wenig löslich und unterschied sich durch dieses Verhalten leicht von R.-saponin, wie auch dadurch, dafs es zu einer leicht zerreiblichen spröden Masse eintrocknete, die sich bequem vom Filter ablösen liefs. — Zu seiner Reinigung wurde es zunächst in möglichst wenig Alkohol gelöst und diese Lösung in ein grofses

Quantum kalten Wassers gegossen. Der entstehende, etwas gelatinöse Niederschlag konnte gut auf dem Filter gesammelt werden und wurde an der Wasserluftpumpe abgesaugt. In gleicher Weise wurde noch 2mal gelöst und gefällt; zuletzt wollte ich den Niederschlag noch durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen, was mir aber, der kleinen Menge wegen, nicht gut gelang. Ich verfuhr deshalb so, dafs ich das Sapogenin in heifsem Alkohol löste und zur Lösung soviel heifses Wasser zusetzte, bis die entstehende Trübung noch eben wieder verschwand. Aus der erhaltenen Flüssigkeit setzte sich allmählich das Randiasapogenin in Form weifslicher gelatinöser Massen ab, die unter dem Mikroskop selbst bei 600facher Vergröfserung keine deutliche Krystallform erkennen liefsen. Ich hatte die Hoffnung gehegt, dafs das Randiasapogenin in dem schliefslich sehr schwachen Weingeist sich absetzen würde; ich sah mich aber getäuscht: Es entstand schliefslich ein dicker Brei von Sapogenin und Flüssigkeit, aus dem die Flüssigkeit, selbst an der Wasserluftpumpe, nur ganz allmählich abtropfte.

Das schliefslich gewonnene Randiasapogenin wurde an der Luft getrocknet und bildete ein rein weifses Pulver, welches nahezu 8 Proz. Wasser enthielt. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, wenig löslich in Aether. Bringt man eine Spur Randiasapogenin in einen Tropfen Wasser und fügt 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine gelbe Lösung von der Farbe der *Tinctura opii benzoica*, mit grünem Reflex. Diese Farbe bleibt tagelang unverändert, ohne in Violett überzugehen, was auch beim Erhitzen nicht geschieht. — Erhitzt man das Randiasapogenin, so kann man den Schmelzpunkt nicht bestimmen; ohne sich zu verflüssigen, schwärzt es sich und überzieht sich mit einem Haufwerk büschelig abstehender farbloser Nadeln, die wie Schimmel aussehen, und nur unter dem Mikroskop als Krystalle erkannt werden können. Diese Nadeln zu identifizieren, ist mir wegen Mangel an Material nicht gelungen; ich habe nur folgendes feststellen können:

Die Nadeln sind in Wasser nicht, nur in Alkohol löslich. Die Lösung reagiert nicht sauer, auch die Krystalle, auf neutrales Lakmuspapier gelegt, und mit Wasser oder Alkohol befeuchtet, färbten dieses weder rot noch blau.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper ohne Färbung.

Eisenchlorid färbt weder die Krystalle noch ihre Lösung.

Hieraus ergiebt sich nur, dafs die Substanz kein Sapogenin, keine Säure und wahrscheinlich auch kein Phenol ist. Sie kann durch vorsichtiges Erhitzen des Sapogenins im Sandbade leicht erhalten werden.

Zusammensetzung des Randiasaponins und -sapogenins.

Das Randiasaponin verlor beim Trocknen bei 100° C., als Mittel aus 3 Versuchen, 11,4 Proz. Feuchtigkeit.

Solches bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknetes Saponin diente zu den Verbrennungen mit Kupferoxyd. Ich erhielt folgende Verbrennungsresultate:

I.	0,2714 g Saponin	gaben	0,5832 g CO_2	und	0,1802 g H_2O
II.	0,1532 g	„ „	0,3126 g CO2	„	0,1174 g H_2O
III.	0,1594 g	„ „	0,3340 g CO_2	„	0,1284 g H_2O
IV.	0,1518 g	„ „	0,3146 g CO_2	„	0,1169 g H_2O

Hieraus ergiebt sich für C und H

	C	H
I. =	55,47	8,71
II. =	55,66	8,52
III. =	55,44	8,94
IV. =	56,53	8,56

Hieraus den Durchschnitt v. I—III.

C = 55,52
H = 8,72
O = 35,76

Von der Aufstellung einer Formel für Randiasaponin will ich vorläufig absehen, im Hinblick auf unsere noch sehr mangelhafte Kenntnis von der Natur der Saponinkörper.

Ich möchte aber darauf hinweisen, dafs die prozentische Zusammensetzung der des Smilacins, Digitonins, Cyclamins und der Quillayasäure nahe kommt, welche 55,56 Proz. C und 7,4 Proz. H enthalten.

Das Randiasapogenin verlor beim Trocknen bei 100_0 nahezu 8 Proz. Wasser. Vollständig getrocknetes, schneeweifses Sapogonin diente zu einer Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,1515 g Sapogenin gaben 0,3442 g CO_2 und 0,1338 g H_2O

demnach		gefunden	ber. für $C_{26}H_{50}O_9$?
C	=	61,97	61,66
H	=	9,81	9,88
O	=	28,22	28,46
		100,00	100,00

Auch die definitive Feststellung der Formel für Randiasapogenin muſs späteren Versuchen überlassen bleiben, wenn dieses seltene Präparat leichter im deutschen Handel zu haben sein wird.

Randiasäure.

Im Laufe dieser Arbeit habe ich wiederholt dieser Säure gedacht und auf weitere Mitteilungen über dieselbe verwiesen. Vermöge ihrer eigentümlichen Eigenschaften konnte sie an verschiedenen Stellen der Analyse angetroffen werden; ihre Hauptmenge findet sich in dem Fruchtmus, und zwar war sie zum Teil in dem durch kalten Alkohol dargestellten Auszuge des Pulpaextrakts enthalten, teils konnte sie in der mit verdünntem Alkohol bewirkten Lösung erkannt werden. Aber auch das Perikarp und die Samen waren nicht ganz frei von dieser Säure.

Im Verlaufe der Bearbeitung des Pulpaextrakts erhält man sie an 3 benachbarten Orten: Beim Auskochen des Extrakts mit 75proz. Alkohol geht ein Teil der Säure in Lösung; ein zweiter bleibt bei dem unlöslichen cellulosehaltenden Rückstand und erteilt demselben dickklebrige Beschaffenheit, so daſs dieser, nach dem Trocknen, durch Wasser kaum mehr angegriffen wird. Aus diesem Rückstande kann sie durch Kochen mit 96proz. Weingeist in Lösung gebracht werden, woraus sie beim Abdampfen im Rohzustande gewonnen werden kann. — Eine dritte geringere Menge scheidet sich mit dem R.-Saponin in der Kälte aus der Lösung in 75proz. Weingeist ab, ja es scheint sogar, als ob diese Säure mit dem Saponin in lockerer Verbindung sich befände. Aus diesem Saponin-Niederschlage geht sie aber in Lösung, wenn man denselben mit 85proz. Weingeist kocht und aus dem Filtrate das Saponin mit Aether fällt. Entfernt man aus dem Filtrat den Aether und dampft ein, so erhält man ebenfalls eine kleine Menge dieser Säure im Rohzustande.

Die erhaltene Rohsubstanz war eine braune klebrige Masse von eigentümlichem, terpentinähnlichem Geruche. Sie war in starkem

Alkohol löslich; diese Lösung wurde durch Wasser getrübt, ohne dafs sich selbst nach langer Zeit ein Niederschlag gebildet hätte. Zusatz von Aether klärte die Flüssigkeit; die Säure ist also in Gemischen, wie Spiritus aethereus, löslich; in absolutem Aether aber ist sie unlöslich. — Alle ihre Lösungen reagieren stark sauer; sie zersetzen Carbonatlösungen unter CO_2-Entwickelung.

Zur Reinigung der rohen Säure wurde dieselbe in heifse Sodalösung eingetragen, in der sie sich unter starkem Aufbrausen und Bildung eines an Randiasaponin erinnernden Schaumes löste. Die braungefärbte Lösung wurde mit H_2SO_4 (später mit HCl) bis zur sauren Reaktion versetzt; die Säure schied sich als weifsliche Masse ab; die gelbliche Lösung wurde beseitigt und die Lösung und Fällung noch zweimal in gleicher Weise vorgenommen. Dann wurde die Säure im Becherglas durch Abgiefsen so lange mit Wasser gewaschen, bis alle H_2SO_4- (bez. HCl-) Reaktion verschwunden war, worauf die Säure auf einem Filter gesammelt und auf Glasplatten getrocknet wurde. — Eine Probe dieser so gereinigten Säure, in einen Tropfen Wasser eingetragen und mit 2 ccm konz. Schwefelsäure übergossen, gab noch rosa Färbung mit grünem Reflex, enthielt also noch Randiasaponin, deshalb wurde die getrocknete Masse zerrieben und mit möglichst wenig Alkohol durch Kochen gelöst und mit dem gleichen Volumen Aether gefällt. Es entstand ein Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt wurde. Er war von braungelber Farbe und enthielt den gröfsten Teil des vorhandenen Randiasaponins und etwas Randiasäure. Er wurde nochmals, wie eben mitgeteilt, behandelt.

Die von all diesen Niederschlägen gesammelten Filtrate wurden konzentriert und schliefslich mit 10—15 Vol. Aether gefällt. Die niedergeschlagene Randiasäure wurde auf dem Filter gesammelt, getrocknet und so lange den gleichen Operationen wiederholt unterworfen, bis der Niederschlag in der Flüssigkeit rein weifs und auf dem Filter zart gelblich weifs erschien. — Getrocknet, bildete die Säure dann ein gelblichweifses Pulver, welches mit 1 Tropfen Wasser und 2 ccm konz. H_2SO_4 gemischt, diese nur noch zart rosenrot färbte, also das Randiasaponin nur noch spurenweise entheilt. — Ich habe die Reinigung nicht weiter fortgesetzt, um nicht

die letzten kleinen Mengen, die mir durch diese schwierigen Operationen übrig geblieben waren, noch zu verlieren.

Wenn einmal gröfsere Quantitäten der Säure verarbeitet werden, so wird sich ein wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol empfehlen. In diesem ist die Randiasäure in der Hitze leichter löslich, als in der Kälte; es eignet sich diese Methode aber deshalb nicht zum Reinigen kleiner Mengen, weil ein relativ grofser Anteil der Säure in dem kalten Alkohol gelöst bleibt.

Randiasäure, welche sich mit 1 Tropfen Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte rosenrot mit grünem Reflex löst, enthält Randiasaponin, ebenso solche, welche mit Wasser geschüttelt schäumt. Die Prüfung der Randiasäure und ihrer Salze auf Sulfate und Chloride mufs in weingeistiger Lösung (50 Proz. Alkohol) in sonst üblicher Weise vorgenommen werden.

Die gereinigte Säure ist ein gelblichweifses Pulver; sie kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol in weifsen, warzig gehäuften, selbst bei starker mikroskopischer Vergröfserung undeutlichen Krystallen erhalten werden. Schmelzp. 208—210°. Sie ist in Wasser und absolutem Aether wenig löslich, leicht in Alkohol, Aetherweingeist, Eisessig und konz. Schwefelsäure. Letztere färbt sie in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber braun, nicht rosenrot, gelbrot oder violett. An den Gefäfsen haftet die Säure sehr fest, wie ein Harz und erteilt ihnen eine klebrige Oberfläche.

Die gleiche klebrige Beschaffenheit liefs sie auch neben dem Saponin erkennen (s. o.).

Alkalische Flüssigkeiten ($NaOH$, KOH, NH_4OH, Na_2CO_3) lösen die Säure zu Salzen, die in verdünnter Lösung stark schäumen und einen seifenähnlichen Geruch besitzen. Das Kalium- und Natriumsalz sind in Alkohol wenig löslich; die alkoholische Lösung der Säure wird durch alkoholische Kalilauge gefällt. Das Ba-salz ist ein weifser Niederschlag, der getrocknet eine dem arabischen Gummi ähnliche Masse liefert. Zur Prüfung ihres Verhaltens gegen Reagentien wurde eine Probe der Säure mit Natriumcarbonat gelöst und mit HNO_3 genau neutralisiert Die Lösung giebt mit

Calciumchlorid	keine	Fällung (in konz. Lösung)
Barytwasser	weifse	"
Ferrosulfat	gelbliche	"
Ferrichlorid	gelbliche	"

Cuprisulfat grünliche „
Bleiacetat weifsmilchige „
Mercuronitrat weifslichgelbe „
Mercurichlorid keine „
Silbernitrat weifsliche, bald dunkelwerdende Fällung.
Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert.
Säuren fällen die Säure unter Entwickelung eines eigentümlichen Geruches.
Schwefelsäure und Alkohol entwickeln den Geruch nach Aethern höherer Fettsäuren.

Da die Randiasäure, wie sich später ergeben wird, in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel der Kobert'schen Saponinreihe $C_n H_{2n-8} O_{10}$ entspricht, so mögen hier einige Versuche Erwähnung finden, welche die Beziehungen der Randiasäure und des Randiasaponins zur Quillayasäure und dem Quillayasapotoxin beleuchten sollen.

Dimitrij Pachorukow fand, (29.) dafs in einer Mischung von 1 ccm Blut (defibriniert) in 100 ccm 0,75 Proz. Na Cl-Lösung
Quillayasapotoxin die roten Blutkörperchen auflöste und die Flüssigkeit vollkommen durchsichtig machte und
Quillayasäure die Blutkörperchen nebst den Eiweifsstoffen des Blutes fällte, so dafs hier die vollkommen durchsichtige Schicht am Spektralapparat die charakteristischen Absorptionsstreifen des Blutfarbstoffes nicht mehr aufwies; ferner fand er, dafs
Quillayasäure in konzentrierter Lösung im Stande sei, die Eiweifskörper des Blutes, aber auch Peptone aus ihren Lösungen vollständig zu fällen.

Ich habe alle diese Versuche mit dem Randiasaponin und der Randiasäure wiederholt, und fand dabei folgendes:

1. Randiasaponin verhält sich dem Blute gegenüber, wie Quillayasapotoxin; es löst die Blutkörper zu einer klaren Flüssigkeit.

2. Randiasäure löste die Blutkörper ebenfalls, und fällt das Eiweifs, so dafs die Flüssigkeit dickflockig wurde. Der Niederschlag auf dem Filter war farblos; das klare Filtrat gab im Spektralapparat die charakteristischen Absorptionsstreifen des Blutfarbstoffes. Blutfarbstoff wird also nicht gefällt. (Unterschied von Quillayasäure!)

3. Randiasäure fällt aus einer Peptonlösung, ebenso wie die Quillayasäure, das Pepton; das von dem hyalinen Brei getrennte Filtrat giebt dann die Alkophyrreaktion (mit Na OH und $Cu SO_4$) nur höchst unvollkommen.

Zur Prüfung der Basizität der Säure wurden folgende Versuche angestellt:

I. Die Säure in Alkohol gelöst und mit alkoholischem $\frac{N}{10}$ KOH titriert, liefs in Alkohol unlösliches Kaliumsalz zu Boden fallen; die Endreaktion konnte weder durch Zusatz von Phenolphtaleïn, welches bald die Flocken, aber nicht die Flüssigkeit rötete, noch durch das Tüpfelverfahren auf empfindlichem Lackmuspapier mit Sicherheit erkannt werden.

II. Restanalysen: Die Säure wurde mit $\frac{N}{10}$ KOH (wässrig) übersättigt und der Ueberschufs mit $\frac{N}{10}$ H Cl zurückgemessen:

a) 0,1338 g Randiasäure sättigte 3,87 ccm $\frac{N}{10}$ KOH

b) 0,1200 g „ „ 3,42 ccm $\frac{N}{10}$ KOH

Hieraus berechnet sich:

a) 100 T. Kaliumrandiat enthalten 10,9 Proz. K
b) 100 T. „ „ 11,1 Proz. K

Durchschnitt 11,0 Proz. K.

III. Es wurde ferner das Natriumsalz dargestellt. Randiasäure mit Natriumkarbonat möglichst genau neutralisiert, die Lösung abgedampft, das zerriebene Salz mit 96 prozentigem Weingeist ausgekocht, das Filtrat abgedampft und der erhaltene blättrige Rückstand bei 100° getrocknet und dann eingeäschert.

a) 0,0830 g Natriumrandiat gaben 0,0085 g Na_2CO_3
b) 0,0896 g „ „ 0,0089 g „

Hieraus berechnet sich:

a) 100 T. Natriumrandiat enthalten 4,4 Proz. Na
b) 100 T. „ „ 4,3 Proz. Na

im Durchschnitt 4,35 Proz. Na.

IV. Sodann wurde das Baryumsalz durch Fällung der Randiasäure mit Barytwasser bereitet. Der entstehende Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, später verascht.

a) 0,0833 g Baryumrandiat gaben 0,0128 $Ba CO_3$
b) 0,0694 g „ „ 0,0106 „

Hieraus berechnet sich:

a) 100 T. Baryumrandiat enthalten 10,90 Proz. Ba
b) 100 T. „ „ 10,56 Proz. Ba

im Durchschnitt 10,73 Proz. Ba.

V. Die Elementaranalyse der Randiasäure durch Verbrennen mit Kupferoxyd ergab folgende Werte:

0,1492 g Randiasäure gaben

0,3430 g CO_2 = 62,70 Proz. C.
0,1198 g H_2O = 8,915 „ H
Rest 28,385 „ O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{52}O_{10}$
C	= 62,70	62,94
H	= 8,92	9,09
O	= 28,38	27,97
	100,00	100,00

Bei den Salzen gestalten sich die gefundenen Zahlen, wie folgt;

Kaliumsalz $C_{30}H_{51}O_{10}K$
berechnet 6,40 Proz. K, gefunden 11,0 Proz. K
Natriumsalz $C_{30}H_{51}O_{10}Na$
berechnet 3,87 Proz. Na, gefunden 4,35 Proz. Na
Baryumsalz $(C_{30}H_{51}O_{10})_2Ba$
berechnet 10,71 Proz. Ba, gefunden 10,73 Proz. Ba.

Hiervon stimmt der Baryumgehalt am besten; ich gebe ihm den Vorzug, weil das Salz, auf die einfachste Weise gewonnen, die gröfste Garantie für seine Reinheit bietet. Der Natriumgehalt differiert wenig: vielleicht waren Spuren von Natriumcarbonat in die Weingeistlösung gegangen. Die Differenz im Kaliumgehalt weifs ich zur Zeit nicht zu deuten und überlasse das späteren Versuchen. Immerhin sprechen die Elementaranalyse und die Zusammensetzung des Baryumsalzes für die Formel der Randiasäure $C_{30}H_{52}O_{10}$, welches der allgemeinen Formel der Kobertschen Saponinreihe (28.) entspricht, wenn man in $C_nH_{2n-8}O_{10}$ den Wert für n = 30 setzt.

Randiagerbsäure.

Diese Gerbsäure findet sich in dem Pericarp der getrockneten Randiafrüchte nur noch in sehr geringer Menge. Der gröfste Teil derselben ist schon in das Phlobaphen, Randiarot, übergegangen. Ich gewann ein kleines Quantum derselben dadurch, dafs ich das gepulverte Pericarp mit Aether erschöpfte. In der Lösung befanden sich reichlich Harz und die Gerbsäure. Der wässerige oder wein-

geistige Auszug des Rückstandes wird dann durch Fe_2Cl_6 kaum mehr grün gefärbt.

Der Aetherauszug wurde eingedampft und mit dem 25—30 fachen Volumen Wasser gemischt. Das Harz schied sich ab, setzte sich aber äufserst langsam ab; die gröfste Menge blieb im Wasser suspendiert und konnte nur durch Filtration an der Wasserluftpumpe langsam entfernt werden. Die wässrige Flüssigkeit wurde dann zur Trockne eingedampft und gab die Gerbsäure als eine braune, sehr hygroskopische Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, Fe_2Cl_6 grün und Bleiessig gelb fällt und Fehlingsche Lösung schon in sehr gelinder Wärme reduziert. —

Der geringen Ausbeute wegen habe ich weitere Versuche damit nicht gemacht.

Randiarot.

Das Randiarot ist die Ursache der braunen Färbung des Pericarps der Randiafrucht und seiner alkalischen Auszüge. Es haftet allen aus diesen alkalischen Lösungen durch Säuren gefällten Niederschlägen an und ist kaum von denselben zu trennen. Zu seiner Gewinnung wurden die mit verdünnter Natronlauge hergestellten Auszüge mit Essigsäure angesäuert und mit 2 Vol. Alkohol gemischt. Das abgeschiedene Metarabin wurde abfiltriert, der Alkohol aus dem Filtrat vertrieben und die rotbraune Flüssigkeit mit überschüssiger HCl gekocht. Beim Erkalten setzte sich das Randiarot als ein braunes Pulver ab, welches grofse Aehnlichkeit mit Mineralkermes (Stib. sulf. rubeum) hat. Das Pulver wurde in einer Schale gesammelt, darin mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagierte. Dann wurde das Wasser abgehoben und das Pulver in der Schale getrocknet, weil es von einem Filter kaum losgelöst werden konnte.

Das Randiarot ist nicht löslich in Wasser, Alkohol oder Aether, leicht löslich in alkalischem Wasser mit tiefrotbrauner Farbe, HCl fällt es aus dieser Lösung. Die alkalische Lösung wird durch Fe_2Cl_6, beim Berühren zweier Tropfen, nicht grün, fällt aber Bleiacetat und Alaun rötlich.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,1148 g Randiarot gaben

	0,2227 g CO_2	=	52,91 Proz. C
und	0,0468 g H_2O	=	4,54 „ H
		Rest	42,55 „ O
			100,00 Proz.

Gefunden:	Berechnet für $C_{33}H_{34}O_{20}$
C = 52,91	52,8
H = 4,54	4,5
O = 42,55	42,6.

Randiarot-Ammoniumfällung.

Sehr eigentümlich verhält sich das Randiarot gegen Ammoniak. — Aus der Flüssigkeit nämlich, aus welcher HCl das Randiarot abgeschieden hat und welche eine blasgelbe Farbe hat, entsteht durch Neutralisation mit Ammoniak ein braunvioletter Niederschlag, besonders wenn man etwaige Ueberschüsse von Ammoniak mit Essigsäure nahezu entfernt und kocht.

Sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, und wäscht man ihn mit Wasser, bis er sich zu lösen beginnt, so erhält man beim Trocknen eine spröde asphaltähnliche Masse, welche sich leicht vom Filter ablöst (Unterschied von Randiarot). Dieser Niederschlag zeigt folgende Eigenschaften und Reaktionen:

Kaltes Wasser, Alkohol, Aether, ammoniakalisches Wasser, verdünnte Säure, Chlorammoniumlösung lösen den Körper wenig oder gar nicht; warmes Wasser löst leichter.

NaOH löst leicht, schon in der Kälte; beim Kochen wird NH_3 entwickelt.

NH_4OH (10 Proz. NH_3) löst weniger leicht, als NaOH: verdünnte HCl und Essigsäure fällen die Lösung.

HCl (25 Proz.) löst etwas; Ammoniak fällt die Lösung.

Fe_2Cl_6 fällt die wässrige Lösung braun.

Alaunlösung ebenso.

Bleiacetat fällt die Lösung rotbraun.

Bleiessig „ „ „ „

Hiernach glaube ich, den Körper als die Ammoniumverbindung des Randiarots ansprechen zu dürfen.

Einige weitere Beobachtungen.

I. Die giftige Wirkung der Randiafrüchte ist wahrscheinlich auf das in dem Fruchtmus enthaltene Randiasaponin und die Randia-

säure zurückzuführen. Beide lösen die Blutkörper: Randiasäure fällt Eiweifssubstanzen und Peptone.

II. Randiasaponin steht in keiner nahen Beziehung zu den Saponinen der Kobert'schen Reihe. Es hat manche Aehnlichkeiten mit dem Quillayasapotoxin, unterscheidet sich aber besonders durch die Menge des bei der Spaltung gebildeten Sapogenins. Hierbei konnten 2 Zuckerarten nachgewiesen werden.

III. Randiasäure $C_{30}H_{52}O_{10}$ entspricht in der Zusammensetzung der allgemeinen Formel der Kobert'schen Reihe. Sie zeigt manche Aehnlichkeit mit Kobert's Quillayasäure; sie fällt aber nicht, wie diese die Blutkörper, sondern löst sie auf.

IV. In der Fruchtschale ist in geringer Menge die Randiagerbsäure enthalten, welche dadurch merkwürdig ist, dafs sie durch Aether leicht und vollständig gelöst wird. Ihr Zersetzungsprodukt, das Randiarot $C_{33}H_{34}O_{20}$ ist in gröfserer Menge in dem Pericarp enthalten. Es bildet eine eigentümliche Ammoniumverbindung, die in verdünntem Ammoniak und verdünnter Säure unlöslich ist.

V. Randiafett, von gelbgrüner Farbe und Butterkonsistenz. Schmp. 28—29°. Spez. Gew. 0,9175; Jodzahl nach 2 Std. = 43,24. Säurezahl 13,8; Esterzahl 146,4, Verseifungszahl 160,2.

Litteratur-Nachweis.

(1.) Gehe & Co., Dresden, Handelsbericht Apr. 1892.

(2.) Decandolle, Prodromus. IV. 385. 18.

(3.) Oliver, Flora of Trop. Africa. III. 94. 1877.

(4.) Pharmaceut. Journ. and Trans. III. No. 952. 225.

(5.) Pharmaceut. Journ. 1891. 181.
Chimist & Drugg. 1891. 571. 38. 460.

(6.) Johann Martin Honigberger, Früchte aus dem Morgenlande. Wien 1851.

(7.) Joh. L. Schlimmer, Terminologie Medico-Pharmaceutique et Anthropologique Française-Persaue. Théran, Lithographie d'Ali Goulli Khan.

(8.) Jos. Gaertner, de fructibus et seminibus plantarum. Stuttgardiae 1788. I. 28.

(9.) Lamarck, Dictionaire Encyclopédique et Botanique. Tome III 24. 1789.

(10.) Lamarck, Illustrationes, Taf. 156, fig. 4.

(11.) Decandolle, Prodromus. IV. 385.
(12.) Oliver, Flora of Tropical Africa. 1877. III. 94.
(13.) Wight & Arnott, Prodromus. I. 397.
Wight, Icones plantarum Indiae orientalis. II. 580.
(14.) Hooker fil,, Flora of British India. III. 110.
(15.) Roxbourgh, Plants of Coromandel. I. 136.
(16.) Roxbourgh, flora Indiae oriental. I. 713.
(17.) Pharmac. Zeitung, Berlin 1891. 660.
(18.) Dragendorf, Pflanzenanalyse 1882. 20.
(19.) Wein, Tabellen zur quant. Zuckerbestimmung.
(20.) Tollens, Kohlenhydrate 1888. 205,
(21.) Chim. & Drugg. 1891. 571. 38. 460. Durch Repertorium der Pharmacie 1891.
(22.) Annalen der Chemie. 218. p. 238 u. f.
(23.) Neues allgem. Journ. der Chemie, herausgegeben v. Gehlen. VIII. 548.
(24.) Wiener akadem. Berichte 11. 335 u. 45 7.
(25.) R. Kobert, über Quillayasäure; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol. XXIII. 233. (1887).
(26.) Christophson, über die Saponine etc. Inaug. Diss. Dorpat 1874. 20.
(27.) Zeitschr. für physiolog. Chemie. X. 248.
(28.) Kobert, über Saponin etc. Pharm. Post, Wien XXV, 1141.
(29.) Dimitrij Pachorukow, über Sapotoxin; Arbeiten des Pharmacolog. Inst. Dorpat. I. 10.

Ilicen, ein aus *Ilex aquifolium L.* dargestellter neuer Kohlenwasserstoff.

Von Dr. A. Schneegans und Dr. E. Bronnert.

(Vorgetragen in der Abteilung „Pharmacie“ der 66. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Wien 1894.)

(Eingegangen den 25. X. 1894.)

Aus der Stechpalme *(Ilex Aquifolium L.)* scheinen bis jetzt nur folgende Körper isoliert worden zu sein:

1. Ilexsäure,[1]) nur in Form von Salzen bekannt,
2. Ilixanthin,[2]) ein gelber Farbstoff,
3. Ilicin,[3]) ein Bitterstoff.

[1]) Moldenhauer. Ann. Chem. Pharm. 102, 350.
[2]) Moldenhauer. Ann. Chem. Pharm. 102, 346.
[3]) Déleschamps Repert. Pharm. 41. 230; Lebourdais Ann. Chem. Phys. (5) 24, 62, und Ann. Chem. Pharm. 67, 251; Moldenhauer l. c.; Bennemann (Arch. Pharm. (2) 93, 4.

Die vorliegenden Angaben sind recht dürftig, zum Teil sich widersprechend und zumeist schon älteren Datums.

Die nahe Verwandtschaft der in ganz Centraleuropa sehr verbreiteten Pflanze mit den aufsereuropäischen, medizinisch wichtigen Arten derselben Gattung, liefs uns eine erneute Untersuchung wünschenswert erscheinen.

Die erwähnten, schon bekannten Bestandteile der Stechpalme scheinen sich keineswegs durch angenehme Eigenschaften, besonders bezüglich der Krystallisationsfähigkeit, ausgezeichnet zu haben. Um so mehr mufste es uns überraschen, in der nachstehend beschriebenen Weise zu einem prächtig krystallisierenden Körper zu gelangen, welcher in relativ erheblicher Menge in der Pflanze, gebunden an Fettsäuren, vorkommt und leicht abgeschieden werden kann. Den angestellten Untersuchungen zufolge ist der Körper ein Kohlenwasserstoff.

Wir bringen für denselben den Namen Ilicen in Vorschlag. — Extrahiert man die trockene Rinde junger Frühjahrstriebe der Stechpalme mit Aether, so erhält man einen prächtig grün gefärbten, rot fluoreszierenden Auszug. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt ein zähflüssiger, grünschillernder Syrup, aus welchem auf keine Weise etwas Krystallisiertes direkt erhalten werden konnte.

Nach mancherlei Versuchen in anderer Richtung vorzugehen, entschlossen wir uns, den Syrup mit alkoholischem Kali zu behandeln. Dabei trat eine eigentümliche Spaltung ein. An das Kali gebunden blieb eine reichliche Menge von Fettsäuren, welche wir bis jetzt noch nicht eingehender untersucht haben. Zugleich aber war ein Kohlenwasserstoff entstanden, das Ilicen; dasselbe konnte der alkalischen, von Weingeist befreiten, mit Wasser versetzten Flüssigkeit leicht durch Aether entzogen werden.

Beim Verdampfen des Aethers verbleibt eine gelbe, gelatineartige Masse, die mit Alkohol wiederholt ausgekocht wird. Das Ilicen geht in Lösung und ist nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle sofort rein und zeigt den Schmelzpunkt 182—183^0.

Behandelt man das Holz oder die Blätter der Stechpalme in gleicher Weise, so gelangt man zu demselben Kohlenwasserstoff,

nur ist die Ausbeute eine weit geringere. Ein Kilogramm Rinde lieferte im Durchschnitt 20 g Ilicen. Dasselbe ist in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aceton, Aether, Chloroform, Phenol, Anilin sehr leicht löslich, etwas weniger schon in kaltem Eisessig oder Ligroin, gar nicht in Wasser. Alkohol löst in der Wärme reichliche Mengen, in der Kälte nur etwa 1,8 Proz. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert der neue Kohlenwasserstoff in prächtigen Büscheln dünner Nadeln, welche beim Absaugen zu einer seidenglänzenden, verfilzten Masse zusammengehen.

Die Elementaranalyse stiefs anfangs auf nicht geringe Schwierigkeiten. Nach der üblichen Methode der Verbrennung mit Kupferoxyd im offenen oder im geschlossenen Rohr konnte trotz aller Sorgfalt keine völlige Verbrennung erzielt werden. Die erhaltenen Prozentzahlen für Kohlenstoff stimmten oft recht gut untereinander überein, waren aber, wie sich später herausstellte, immer noch bis zu 5 Proz. zu niedrig. Erst als wir Bleichromat zur Verbrennung verwandten, konnten wir die Zusammensetzung mit Sicherheit feststellen. Im Mittel wurde gefunden:

87,47 Proz. C und 12,37 Proz. H,

die Formel C_7H_{12} verlangt 87,5 Proz. C, 12,5 Proz. H.

Zwei in Benzollösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen nach der Raoult-Beckmann'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung ergaben die Zahlen 478,5 und 479, so dafs die vorläufige Annahme der Molekularformel, $C_{35}H_{60}$, welche 480 verlangt, gerechtfertigt erscheint.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Viktor Meyer ist nicht ausführbar, da das Ilicen nicht unzersetzt vergasbar ist.

Versucht man dasselbe unter vermindertem Druck (60 mm) zu destillieren, so entweichen zunächst reichliche Mengen gasförmiger Produkte, dann treten vorübergehend dicke, weifse Dämpfe auf, welche sich als weifser Anflug in der Vorlage verdichten und aus unverändertem Kohlenwasserstoff bestehen. Im Destillierkölbchen bleibt eine zähflüssige, gelbe, terpentinartige Masse, welche beim Erkalten glasartig, hart und spröde wird. Es gelingt nicht mehr, dieselbe zur Krystallisation zu bringen. Bemerkenswert ist, dafs man das Destillierkölbchen bis zum Weichwerden des Glases erhitzen kann, ohne dafs eine merkliche Verkohlung des Inhaltes aufträte.

Der Umstand, dafs das Ilicen in der Pflanze an Fettsäuren gebunden vorkommt, legte den Gedanken nahe, zu versuchen, ob es sich auch wieder mit solchen synthetisch verketten läfst. Bis jetzt haben wir noch nicht versucht, es gerade mit den Fettsäuren zu vereinigen, die wir bei der Darstellung des Ilicens erhalten haben. Wir beabsichtigen dies erst dann zu thun, wenn wir jene Säuren eingehender untersucht haben werden. Vorläufig beschränken wir uns auf folgende Angaben, die wir hoffen, bald vervollständigen zu können.

Mit Essigsäureanhydrid kondensiert sich das Ilicen zu einem Diacetylilicen. Nach 5 Minuten langem Erhitzen der Lösung des Kohlenwasserstoffes in Essigsäureanhydrid zum gelinden Sieden, tritt bereits ein Festwerden des Kolbeninhaltes ein, und die Kondensation ist vollendet.

Der neue Körper schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Benzol und Alkohol bei 219,5°. Er ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Essigäther, Benzol, schwerer in Methyl- und Aethylalkohol. Die Verbrennung mittelst Bleichromat führte zu folgenden Mittelzahlen:

83,20 Proz. C und 11,64 Proz. H,

die Formel $\begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}>C-C_{34}H_{58}$ erfordert 82,97 Proz. C und 11,36 Proz. H.

Die Kondensation ist somit erfolgt zwischen einem Molekül Kohlenwasserstoff und einem Molekül Anhydrid unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser. Die am nächsten liegende Annahme, welche auch durch das sonstige Verhalten des Ilicens bestätigt wird — insoweit wenigstens als unsere bisherigen Erfahrungen reichen — ist die, dafs in dem Molekül des Ilicens eine Methylengruppe enthalten ist, deren zwei Wasserstoffatome durch Acyle ersetzbar sind. Der Austausch gegen Natrium gelingt, wie vorauszusehen war, nicht. Auch mit anderen Anhydriden fetter und aromatischer Säuren gelingt es, das Ilicen zu kondensieren. Die Anwendung von Propionsäureanhydrid führt zu einem Dipropionylilicen vom Schmelzpunkt 209°, das Benzoesäureanhydrid zu einem Dibenzoylilicen vom Schmelzpunkt 188°. Alle diese Körper krystallisieren leicht in farblosen Nädelchen oder Blättchen. Beim Versuch, das Benzoesäureanhydrid bei der Kondensation durch Benzoylchlorid zu ersetzen, wurde das angewandte Ilicen völlig zerstört. Die Kondensation mit

Benzoesäureanhydrid verlief bei 200° ganz glatt im geschlossenen Rohr, ohne Bildung von Nebenprodukten. Es scheint die Salzsäure den Körper bei höherer Temperatur völlig zu verharzen. Ebenso wirkt Schwefelsäure in konzentriertem Zustande schon in der Kälte; eine Sulfosäure konnte daher nicht dargestellt werden. Als eine Probe Ilicen mit Eisessig-Bromwasserstoff kurze Zeit auf 100° erhitzt worden war, so konnte nur ein unkrystallisierbarer, brauner Sirup zurückgewonnen werden.

Eine Pikrinsäureverbindung giebt das Ilicen nicht. Löst man es in Schwefelkohlenstoff und setzt Brom zu, so tritt zunächst eine prächtige Grünfärbung auf; nach einiger Zeit indessen wird die Mischung mifsfarbig und entwickelt reichlich Bromwasserstoff. Beim Verjagen des Lösungsmittels und des überschüssigen Broms verbleiben braune Schmieren, denen nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Aceton gut krystallisierende Körper entzogen werden können, welche niedriger schmelzen als das Ilicen. Die Untersuchung dieser Körper ist noch nicht abgeschlossen, da die Ausbeute nur eine recht geringe ist.

Oxydationsmittel führen das Ilicen in ein Gemisch von Säuren und neutralen Körpern über, mit deren Studium wir ebenfalls noch beschäftigt sind.

Interessant ist die Thatsache, das der verstorbene französische Chemiker Personne das Ilicen bereits unter den Händen gehabt zu haben scheint, ohne seine wahre Natur erkannt zu haben.

Beim Durchmustern der Litteratur fanden wir auf Seite 205 des Journal de pharmacie et de Chimie von 1884 eine kurze Notiz, in welcher der Sohn Personne's die Beobachtungen seines Vaters über den von diesem dargestellten Körper niedergelegt hat.

Personne ging aus von einem besonders in Frankreich zu technischen Zwecken aus der Rinde der Stechpalme durch einen Gährprozefs dargestellten Produkt, welches als *„glu du houx“*, Vogelleim aus der Stechpalme, bekannt ist. Durch Behandeln desselben mit alkoholischem Kali will er zu einem Gemisch zweier Körper gelangt sein, von denen einer in Alkohol schwerer löslich sein sollte, als der andere. Die Reinheit will er durch Beobachten der Krystallform unter dem Mikroskop kontrolliert haben. Von dem angeblich leichter löslichen Körper scheint Personne im Weiteren

ganz abgesehen zu haben, indem er nur mehr von dem schwerer löslichen spricht. Der letztere schmolz bei 175° und gab bei der Verbrennung im Mittel 83,36 Proz. C. und 12,20 Proz. H. Die fehlenden 4,43 Proz. fafste Personne als Sauerstoff auf und drückte die Zusammensetzung der analysierten Substanz aus durch die Formel $C_{50} H_{44} O_2$ (in unsere Schreibweise übertragen: $C_{25} H_{43}$-OH), welche 83,33 Proz. C. und 12,22 Proz. H. verlangt.

Personne sagt weiter:

„*Le corps en question est un alcool, traité par l'anhydride acétique il fournit un éther acétique, dont le point de fusion se trouve entre 204° et 206°*".

Nachdem wir diese Angaben zu Gesicht bekommen hatten, vermuteten wir sofort, dafs der „alcool en question" mit unserem Kohlenwasserstoff identisch sei, und dafs angesichts der Schwierigkeiten, welche die Verbrennung bot, die abweichenden analytischen Daten auf Irrtum beruhen könnten. Hatten wir doch selbst bei den mit Kupferoxyd ausgeführten Analysen anfänglich ähnliche Zahlen wie Personne erhalten.

Der Schmelzpunkt unseres Diacetylilicens lag allerdings um etwa 14° höher als der von Personne's *„éther acétique."*

Um uns aber vor jedem Irrtum unsererseits sicher zu stellen, haben wir mit aus authentischer Quelle bezogener „glu du houx" die Arbeit Personne's wiederholt. Unser Präparat war von graubrauner Farbe und mufste zunächst durch Entwässern und Auflösen in Chloroform von Holzpartikeln und erdigen Bestandteilen befreit werden. Schliefslich resultierte eine schön grüne Masse, die nun mit alkoholischem Kali behandelt wurde. Das annähernd neutralisierte, von Alkohol befreite, teigige Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen und mit Aether extrahiert. Letzterer liefs beim Verdunsten eine gelbrote, gelatineartige Masse zurück, welche wiederholt und anhaltend mit Alkohol ausgekocht wurde. Es blieb dabei eine äufserst zähe, braune, kautschukähnliche Masse zurück, welcher dieser Vogelleim wohl in erster Linie seine Klebkraft verdanken dürfte. Aus den alkoholischen, mit Tierkohle behandelten Auszügen krystallisierten nach angemessener Konzentration gelblich gefärbte, verfilzte Krystallnädelchen, welche nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol schliefslich bei 182—183° schmolzen.

In den Mutterlaugen verbleibt eine ölige, gelbe, eigentümlich riechende, terpentinartige Substanz, welche den Krystallen hartnäckig anhaftet und nur schwer und unter erheblichem Substanzverlust durch oft wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol völlig entfernt werden kann. Mit wenig Wasser bildet sie einen knetbaren, braungelben Teig.

Einen zweiten krystallisierten Körper konnten wir nicht auffinden, so dafs die Angabe Personne's vorderhand dahingestellt bleiben mufs. Wir haben nur beobachtet, dafs der Körper umso schwerer löslich wurde in Alkohol, als er reiner wurde. Natürlich ist dadurch nicht ausgeschlossen, dafs Personne's Präparat nicht dennoch etwa einen weiteren Körper enthalten haben könnte. Es ist uns z. B. bei der Wiederholung der Operation mit einem aus anderer Quelle bezogenen Vogelleim vorgekommen, dafs wir nur Spuren von Ilicen erhielten neben grofsen Mengen des unerquicklichen, öligen, terpentinartigen Körpers. Aeufserlich unterschieden sich die beiden „Glu"-Präparate in nichts. Möglicherweise kommt der Gährungsprozefs für das Vorhandensein des einen oder des anderen Körpers in Frage, weit eher aber wohl das Alter der verwandten Rinden, oder die Jahreszeit, zu welcher dieselben abgeschält wurden.

F. Lüdy*) konnte konstatieren, dafs in der unverletzten Rinde (ob wohl zu jeder Jahreszeit?) von *Styrax Benzoin Dryander* keiner der das Benzoeharz bildenden Körper vorkommt und ist der Ansicht, dafs die im Benzoeharz enthaltenen esterartigen Verbindungen sich erst aus dem Gerbstoff der Rinde bilden, sobald der Baum verletzt wird.

Ob in unserem Falle nicht eher ein physiologisches Pflanzensekret vorliegt, wird die anatomische Untersuchung der Ilexpflanze lehren, welche wir ebenfalls in Angriff zu nehmen gedenken.

Der Umstand, dafs wir unseren Kohlenwasserstoff viel leichter aus der frischen, nur eben getrockneten Rinde erhielten, als aus dem Vogelleim, scheint darauf hinzudeuten, dafs die Verbindung mit den Fettsäuren in der Pflanze bereits fertig gebildet vorliegt. Der von uns aus der *„glu du houx"* dargestellte Körper zeigt dieselben

---

*) Archiv der Pharmacie 231, 43 u. f., Berichte 15, Ref. 679, mitgeteilt von A. Tschirch.

physikalischen Eigenschaften wie das Ilicen und ist mit diesem absolut identisch, wie die zum Ueberfluſs noch ausgeführten Analysen ergaben.

Das ebenfalls dargestellte Kondensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid schmolz, wie unser Diacetylilicen, ebenfalls bei 219°.5, sodaſs Personne auch hier nur ein unreines Präparat gehabt haben dürfte.

Uebrigens beweist er durch keinen Versuch, daſs sein éther acétique auch wirklich ein solcher sei, selbst eine Analyse, die ihn zweifellos eines besseren belehrt hätte, scheint er nicht ausgeführt zu haben. Vielleicht hat ihn auch der Tod bei seinen Untersuchungen überrascht, so daſs seine Beobachtungen deshalb unvollendet geblieben sind. Wir hoffen in einiger Zeit weitere Mitteilungen über die im Gange befindlichen Untersuchungen machen zu können.

Straſsburg i. E. (Bürgerhospital) im August 1894.

Zur Morphologie der Kaffeebohne.

Von Dr. T. F. Hanausek.

(Eingegangen 18. Oktober 1894).

In einem Vortrage, den ich in der 18. Abteilung (Chemische und mikroskopische Untersuchung der Nahrungsmittel) der diesjährigen Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wien gehalten habe, versuchte ich, auf einige morphologische Eigentümlichkeiten des Kaffeesamens das Augenmerk der Forscher zu lenken und einen Beitrag zur präzisen Beschreibung und Orientierung des Samens zu liefern. Der Inhalt dieses Vortrages in erweiterter Form und mit Litteraturbelegen versehen bildet das Thema dieser Abhandlung.

Schon vor mehr als einem Dezennium habe ich die Thatsache mitgeteilt,[1]) daſs man zwei morphologisch verschiedene Formen des Kaffeesamens (von *Coffea arabica*) unterscheiden könne. In der neueren Litteratur finde ich keine Angabe darüber. Nur A. Wigand[2]) hat diesen interesseerregenden Dimorphismus

[1]) Nahrungs- und Genuſsmittel aus dem Pflanzenreiche. Cassel 1884 (geschrieben 1882) p. 400.

[2]) Lehrbuch der Pharmakognosie. 4. Auflage 1887, p. 313.

erkannt, richtig beschrieben und abgebildet, aber viel zu wenig ausführlich behandelt, namentlich in Bezug auf das Erkennen an unverletzten Samen. Es betrifft also meine Mitteilung zunächst nicht etwas gänzlich neues, oder noch gar nicht bekanntes, wohl aber etwas in neuerer Zeit unberücksichtigt gebliebenes, das eine Lücke in der pharmakognostischen Behandlung des Kaffeesamens auszufüllen berechtigt ist.

Was nun vor allem die Orientierung des Samens betrifft, so ist man bekanntlich in Bezug auf zwei Seiten desselben vollkommen im klaren. Als Rückenseite wird die Convex-Fläche, als Bauchseite die plane Seite der Bohne bezeichnet und dies mit Recht, denn an letzterer haftet mittelst eines sehr kurzen Funiculus die Samenanlage an der Placenta fest. Auch am Perlkaffee verrät die Rinne sofort die Lage der Ventralseite. Wie findet man aber an dem Samen das „Unten“ und „Oben“, also Basis und Scheitel, wie ist der Same in der Frucht orientiert? Die Beschreibungen der verschiedenen Autoren — soweit dieselben mir bekannt geworden — nehmen hierzu das Aussehen und den Verlauf der Rinne (Furche) zu Hilfe; ich greife einige Beispiele heraus: Nach Wigand läuft die Furche an dem einen (in der Furche oberen) Ende nicht aus, daselbst ist der Nabel: am unteren läuft sie mit einer kurzen Biegung nach der einen oder anderen Seite aus . . . . Aehnliches sagt A. Vogl[3]) von der „in das Innere des Sameneiweifses eindringenden Rinne“, welche an dem einen Ende knapp am Rande mit einem kleinen Nabel endet, am entgegengesetzten Ende schief in den Rand einschneidet und dadurch diesen Teil der Bauchseite in zwei ungleiche Hälften teilt; in der breiteren davon liegt oberflächlich im Endosperm am untersten Ende der kleine Keim mit walzlichem, schief nach ab- und einwärts gerichtetem Würzelchen und blättrigen, fast herzförmigen Cotyledonen.“ So richtig diese Angaben sind, so können sie uns doch im Stiche lassen, wenn nämlich die Samen infolge der Gewinnungsweise einigermafsen demoliert worden sind, wie das gar nicht selten der Fall ist.

Es läfst sich nun durch ein sehr einfaches Merkmal die Lage des Keimes, somit die Lage des Samens in der Frucht — der Same liegt bekanntlich immer mit dem Keime unten, d. h. der

[3]) Kommentar z. 7. Ausgabe der öst. Pharmakopöe, Bd. II, p. 209

Insertionsstelle der Frucht zunächst — demonstrieren. Dort, wo das Würzelchen an die dünne Deckschichte des Keimnährgewebes anstöfst, findet sich eine vollkommen distincte, runzelige, mitunter sogar etwas vertiefte Stelle (Fig. r u. l bei em), die selbst bei flüchtiger Besichtigung sofort auffällt. Somit unterliegt die Orientierung des Samens gar keiner Schwierigkeit.

Auch von Tschirch wurde diese Stelle als charakteristisch hervorgehoben, da er dieselbe an Fig. 4, Tafel 18, seines anatomischen Atlases genau bezeichnet („rad"). Wenn ich das Bild recht verstehe, so ist die Stelle als eine Hervorragung gezeichnet, was wohl nur für den ganz frischen, noch nicht trockenen Samen zutreffen mag. An der Handelsware ist sie, wie schon bemerkt, nicht selten sogar vertieft.

Sucht man an mehreren Samen diese Stelle auf, so wird man sehr bald eine differierende Lage derselben und eine Relation dieser Lage zu dem Verlauf der Ventralrinne beobachten können; ein Same zeigt, die Bauchseite nach oben und den keimtragenden Teil dem Beschauer zugewendet, den Keim rechts von der Rinne und diese selbst mit ihrem Bogen nach links geöffnet (Fig. r); bei einem anderen sind die Verhältnisse umgekehrt, der links liegende Keim entspricht einer (im Bogen) nach rechts geöffneten Rinne (Fig. l). Aber noch viel deutlicher tritt diese Verschiedenheit vor Augen, wenn man einen Querschnitt durch die embryotragende Partie des Keimnährgewebes macht. Die halbschematischen Figuren r_1 und l_1 sollen darüber belehren. In den Figuren r_1 sehen wir die Rinne als einen tiefen Spalt nach rechts ziehen und auf der rechten Seite auch den Keim (em) in der dunklen Zone (Sauggewebe nach Tschirch) liegen. Oder anders ausgedrückt: Das Keimnährgewebe faltete sich bei seiner Entwickelung derart, dafs die gröfsere Hälfte von rechts nach links sich überbog, und der Keim nach der rechten Seite rückte.

Die Figuren l_1 zeigen die Linksrollung des Endosperms und die Linkslage des Keimes.

Es giebt demnach zwei morphologisch verschiedene Kaffeesamen, die ich kurz als Rechts- und Links-Samen bezeichnen will. Wigand nennt sie rechts- und linksgerollte Samen. In der Entwickelung dieser Samen ist zweifelsohne

ein Gesetz der Symmetrie enthalten, das auf innere Ursachen zurückzuführen sein wird. Es läge nun nahe, anzunehmen, dafs die beiden in einer Frucht enthaltenen Samen nicht kongruent, sondern symmetrisch gebaut, also als Rechts- und Linkssamen entwickelt wären. Dies ist nun aber in der Regel nicht der Fall. In einer und derselben Frucht sind im Gegenteil in den weitaus meisten Fällen beide Samen entweder Rechts- oder Linkssamen, und es ist daher das in Tschirch's Atlas (Tafel 18, Fig. 6) enthaltene Bild der reifen querdurchschnittenen Kaffeefrucht (mit gleichsinnig entwickelten, und zwar Rechts-Samen) das der Regel entsprechende. Ich habe aber Gelegenheit gehabt, Früchte mit symmetrischen Samen zu beobachten (die Muster sind in meiner Sammlung aufbewahrt) und Fig. F zeigt den Querschnitt einer Frucht, in welcher rechts ein Rechts-Same, links ein Links-Same enthalten ist.

Ich habe in der letzten Zeit mehr als zehn dem Markte direkt entnommene Sorten (Java, Ceylon, Nilgheri, Cuba, Portorico, Nicaragua, Costarica, Domingo, Rio und andere Brasil-Ware, sog. Mocca) auf dieses Verhalten geprüft und gefunden, dafs in jeder Sorte Rechts- und Links-Samen vorkommen. Es scheint nun, dafs die Rechts-Samen in überwiegender Menge auftreten, so dafs vielleicht ein annäherndes Verhältnis von 60 R. : 40 L. festgestellt werden könnte. Freilich können darüber nur sehr umfangreiche Untersuchungen Klarheit bringen und es erscheint mir wünschenswert, wenn auch von anderer Seite Beobachtungen gemacht und mitgeteilt würden.

Wieso es nun kommt, dafs ein und derselbe Kaffeestrauch Rechts- und Links-Samen produziert — es wird diese Annahme wohl gerechtfertigt sein — das läfst sich ohne Experiment an Ort und Stelle nicht leicht ergründen. Man könnte wohl die Vermutung hegen, dafs die dimorphe und symmetrische Entwickelung mit der Stellung der Früchte an der verkürzten (idealen) Axe zusammenhängt, man kann sie aber nicht beweisen, so lange nicht die Mehrzahl der Beobachtungen dafür spricht.

Dafs aber in der That die Gesetze der Symmetrie dieser Entwickelung zu Grunde liegen, erhellt aus den von mir beobachteten Ausnahmen.

Diese Ausnahmen lassen sich zu drei Gruppen zusammenstellen.

Die erste Gruppe umfaſst diejenigen Fälle, die sich durch die Mittellage des Keimes charakterisieren. (Fig. m und m_1). – Diese „Mitte-Samen" werden zunächst durch den Perlkaffee repräsentiert, der infolge seiner ungehemmten Entwicklung in der einsamigen Frucht eine mehr oder weniger cylindrische Konfiguration annimmt, indem beide Längsränder der Samenanlage gleich stark anwachsen, sich in gleich er Höhe einfalten, weshalb auch der Keim in der Mittellage verbleibt. (Fig. m_1). Aber auch an planconvexen Samen zweisamiger Früchte sind Mittellagen nicht gar so selten, es zeigt sich dabei immer auch eine gleich starke Einrollung der Längsränder (Fig. m).

Ein der Regel gänzlich widerlaufender Fall ist in Fig. m_2 dargestellt. Die Spalte ist linksgewendet, der Keim liegt aber rechts. Der Fall ist mir unter etwa tausend untersuchten Samen nur zweimal untergekommen.

Die dritte Gruppe endlich umfaſst wohl die interessantesten Erscheinungen, es sind die doppelembryonischen Samen. Die Polyembryonie der Samen ist schon seit langem bekannt. Seit den ausführlichen Mitteilungen über diese abnormalen Keimentwicklungen von Braun und Straſsburger (Allium, Citrus Santalum) sind polyembryonische oder richtiger diembryonische (diploembryonische) Samen oft beobachtet worden; auch an Kaffeebohnen sollen öfters zwei Keime gefunden worden sein. Mir kamen bei den letzten Untersuchungen nur zwei Exemplare solcher Samen unter. Der gütigen Vermittlung des Herrn Dr. Pfister in Zürich verdanke ich nun eine reichliche Probe von diploembryonischen Kaffeesamen, über deren Provenienz leider nichts Näheres, beziehungsweise Brauchbares zu erfahren war. Es wäre nämlich besonders wichtig gewesen, Kenntnis zu erhalten darüber, ob die Muster aus einer Sorte stammen, von einer und derselben Ernte herrühren oder ob sie aus verschiedenen Sorten herausgelesen sind. Ihrem Aussehen nach möchte ich sie wohl einer einzigen Sorte zuschreiben.

Diese Samen nun sind zunächst durch ihre räumliche Ausgliederung sehr bemerkenswert. Sie sind beträchtlich gröſser als die gröſsten Menado-Sorten, weniger in Bezug auf ihre Länge, als

auf ihre Breite und Höhe. Ferner zeigt jeder Same längs eines Längsrandes einen Sprung, der sich bis zum vollständigen Rifs erweitert, so dafs die äufsere grofse Endospermfalte eine kleinere von ihr losgetrennte in sich schliefst. (Fig. d bei x). Da alle Samen dieses Verhalten zeigen, könnte sich der Gedanke aufdrängen, man habe es mit zwei selbständigen Endospermen zu thun. So lange aber die Entwicklungsgeschichte dieser Doppelembryonen nicht bekannt ist und das Gegenteil nicht dargethan hat, will ich an der Einheit des Endosperms und an einer durch mechanische Einflüsse bewirkten Zweiteilung desselben festhalten. An diesen Samen ist nun das Gesetz der Symmetrie in bewunderungswürdiger Weise erfüllt worden. Auch an diesen kann man nach dem Verlauf der Spalte Rechts- und Links-Samen unterscheiden: Stets liegt der äufsere (Rücken-) Embryo an Rechts-Samen links, der innere (Bauchseite-) Embryo rechts. Bei Links-Samen findet die sinngemäfse Verkehrung statt.

„Dieses Verhalten ist", wie ich am Schlusse meines Vortrages bemerkte, „insoferne von allgemeinen Gesichtspunkten aus interessant, weil es wieder einen Beweis liefert, wie sehr die Naturkörper von den Gesetzen der Symmetrie, die wir im Blütenbau, im bilateralen und radiären Bau der Tiere und in dem Aufbau der Krystalle so schön ausgebildet finden, beherrscht werden, wodurch wieder ein Ausdruck der allgemeinen Harmonie gewonnen wird."

Wien, im Oktober 1894.

Nachschrift. Ich habe kürzlich mit einigen Fachgenossen über die Doppelembryonen Rücksprache gepflogen und es wurde von diesen die Ansicht dargethan, dafs in unserem Falle thatsächlich zwei Endospermen entwickelt wären. Die Entscheidung über diese Frage mufs demnach offen bleiben.





Embryo-Lagen im Samen von Coffea arabica.
(Erklärung siehe im Texte.)



Ueber einige Gallussäurederivate.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 4. XI. 1894.)

Im 29. Bande, Heft 6, 1891, dieses Archivs habe ich über einige Abkömmlinge des Tannins berichtet, insonderheit auch die Produkte beschrieben, welche beim Erhitzen dieses Körpers mit Glycerin und saurem schwefelsaurem Kalium unter besonderen Versuchsbedingungen entstehen und gezeigt, dafs dieselben der empirischen Zusammensetzung nach als hydrierte Anhydride des Tannins angesehen werden müssen. Ueber die Konstitution der Verbindungen habe ich mich nicht weiter ausgelassen; der Gedanke, dieselben in die Gruppe der Phtaleïne einzureihen, lag nach den Arbeiten des Herrn von Baeyer über diese Körperklasse, speziell der Mitteilungen von K. Buchka über Galleïn und Cöruleïn (Liebig's Annalen 209 249) nahe.

Ich habe in jener Mitteilung angegeben, dafs ich auch die Gallussäure der beschriebenen Reaktion unterworfen hätte. Ich fand dabei, dafs die Abkömmlinge dieser Säure verschieden sind von den Tanninkörpern, und dafs diese Verschiedenheit auch in den Acetylverbindungen zum Ausdruck gelangt, wie ich gelegentlich einer kurzen vorläufigen Notiz: „Zur Kenntnis der Lagsäure" in den Berichten der d. ch. Gesellschaft 1893, 2327 erwähnte. Es hatte sich herausgestellt, dafs die krystallisierte, wasserhaltige Gallussäure ein anderes Verhalten zeigt, wie die entwässerte Säure, indem sie eine viel gröfsere Ausbeute an ammoniaklöslicher Substanz gewährt.

Durch die analytische Untersuchung wurde der Wasserstoffreichtum dieser Gallussäurederivate festgestellt und erkannt, dafs sie, wie die Tanninkörper, Produkte eines Reduktionsprozesses sind, zugleich aber auch, dafs der in Ammoniak nicht lösliche Abkömmling der Gallussäure noch aus einem gleichzeitig verlaufenden, tief greifenden Oxydationsprozefs hervorgegangen sein mufs.

Eine durch die Glycerinmischung bewerkstelligte direkte Anlagerung von Wasserstoff ist meines Wissens vormals nicht bekannt gewesen, wenn man nicht die von v. Baeyer ausgeführte Umwandlung der Dialursäure in saures hydurilsaures Ammoniak hierher rechnen will. Das in Ammoniak lösliche Derivat der Gallussäure

steht in Beziehung zur Hydrotannsäure $C_{14} H_{14} O_7$, denn es besitzt die empirische Zusammensetzung einer Octohydrorufigallussäure $C_{14} H_{16} O_8$; das in Ammoniak nicht lösliche Derivat jener Säure, welches ich nicht ganz aschenfrei zu gewinnen vermochte, scheint ein Abkömmling des Pyrogallols zu sein, denn die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen passen am besten zur Formel $C_{12} H_{14} O_9$.

$$C_{14} H_{16} O_8 = 2 . C_7 H_6 O_5 + 8 H - 2 H_2 O$$
$$C_{12} H_{14} O_9 = 2 . C_7 H_6 O_5 - 2 CO_2 + H_2 + O_3$$

Die Reindarstellung der Substanzen, mit welchen ich mich nicht weiter zu beschäftigen gedenke, ist eine überaus mühsame Operation. Nach dem Behandeln der mit krystallisierter Gallussäure erhaltenen Schmelze mit Wasser zur Entfernung des Sulfats u. s. w. wird der Rückstand mit heifsem Alkohol behandelt, die Auszüge eingeengt, mit Wasser versetzt, die Abscheidungen abfiltriert, wieder mit Alkohol behandelt u. s. w. Durch systematisches Operieren erzielt man zunächst vier anscheinend verschiedene Produkte, von welchen eines sehr leicht löslich, eines ganz unlöslich ist in Alkohol und zwei Mittelstufen, deren Menge hinter den beiden ersterwähnten Substanzen zurücksteht und bei fortschreitender Reinigung noch mehr zurücktritt. Durch diese Behandlung erfährt aber das Ausgangsmaterial eine weitere Veränderung. Wenn letzteres mit Ammoniak übergossen wird, so entsteht eine blaugefärbte Lösung. Die aus der Alkoholbehandlung hervorgehenden Produkte liefern, so weit sie sich in Ammoniak auflösen, nur noch intensiv violett gefärbte Flüssigkeiten. Dafs aber nur die in Alkohol leicht lösliche und die unlösliche Verbindung einheitlichen Charakter besitzt, ergiebt sich aus dem Verhalten derselben gegen Essigsäureanhydrid; beide Substanzen sind in kaltem Anhydrid unlöslich, die erste löst sich nach mehrstündiger Digestion im Wasserbad darin vollständig auf, die zweite quillt bei dieser Operation schwammartig auf, läfst aber das Anhydrid ungefärbt. Von den Zwischenstufen löst sich ein mehr oder weniger grofser Anteil in dem Anhydrid auf.

A. In Alkohol leicht löslicher Körper.

Die pfirsichblütfarbene Substanz löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, namentlich in heifsem, in Methylalkohol und heifsem Anilin. Sie ist in verdünntem Ammoniak mit intensiv violetter Farbe

löslich, der Ton geht von Blau in Rotstich über, die ebenso gefärbte alkalische Lösung wird beim Stehen bald braun. Durch schmelzendes Kali wird die Substanz nahezu vollkommen zerstört, doch kann der angesäuerten Schmelze durch Aether ein Körper entzogen werden, welcher in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid und Soda die Farbreaktionen der Gallussäure giebt. Durch Erhitzen mit Zinkstaub gelangt man zu einem in Aether leicht löslichen, sehr oxydabelen Oel. Doch ist dessen Menge zu gering, um ein genaueres Studium zuzulassen. Bei dieser Destillation nimmt man nicht den beifsenden Rauchgeruch wahr, welcher für die Hydroquercinsäure und Hydrotannsäure charakteristisch ist. Die Hydroquercinsäure verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit zu Substanzen, wie sie von Tollens aus den Sulfitlaugen abgeschieden worden sind. Sie wurde in warmer Natriumbisulfitlauge aufgelöst, aus der Lösung mit Salzsäure wieder abgeschieden, getrocknet und der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde in Aether aufgenommen und durch Zusatz von niedrig siedendem Petroläther die Verunreinigungen aus der Lösung gefällt. So gelangte man zu einem dem Guajacol entfernt ähnlich riechendem Oel, welches nach Nencki mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, zwar eine krystallinische Abscheidung gab, welche aber keinen einheitlichen Schmelzpunkt besafs.

In rauchender Schwefelsäure ist das Gallussäurederivat leicht löslich.

Die im Bajonettrohr ausgeführten Analysen desselben hatten folgendes Ergebniss:

0,8945 g Substanz verloren bei 100° in 4 Stunden 0,0465 g Wasser oder 5,19 Proz.

0,2107 g getrocknete Substanz lieferten 0,4123 g Kohlensäure und 0,102 g Wasser, entsprechend 53,37 Proz. C und 5,27 Proz. H.

0,2218 g getrocknete Substanz lieferten 0,4331 g Kohlensäure und 0,1056 g Wasser entsprechend 53,25 Proz. C und 5,29 Proz. H.

Berechnet $C_{14}H_{16}O_8 + H_2O$ für Wasser 5,45 Proz.

Berechnet $C_{14}H_{16}O_8$ für C = 53,8 Proz. Gefunden 53,37 Proz. 53,25 Proz.
H = 5,1 Proz. 5,27 Proz. 5,29 Proz.

Ich schlage hier die Substanz die Bezeichnung Hydrogalalsäure vor.

Acetylderivat. Die Hydrogalalsäure löst sich nach mehrstündiger Digestion im Wasserbade vollständig in Essigsäureanhydrid auf und verwandelt sich dabei in ein Acetylderivat, welches beim Ein-

giefsen der Lösung in Wasser in gelbgrauen Flocken nieder ällt. Die Acetylverbindung ist in kaltem Alkohol unlöslich; kochender Alkohol zersetzt und löst sie allmählich, verdünntes Ammoniak und Natronlauge lösen sie bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Digestion. Kochende verdünnte Natronlauge zersetzt die Substanz rasch und erzeugt braune Lösung. Auch in Eisessig löst sich dieselbe leicht, die Säure spaltet beim Erhitzen der Lösung Acetylgruppen aus der Verbindung ab. Die Bestimmung der Acetylmenge geschah mit Substanz verschiedener Bereitung nach der Methode von H. Schiff.

0,5035 g Substanz lieferten 0,1361 g pyrophosphorsaure Magnesia oder 20,94 Proz. Acetyl.

0.6339 g Substanz lieferten 0,184 g pyrophosphorsaure Magnesia oder 22,5 Proz. Acetyl.

Die Formel $C_{14}H_{14}Ac_2O_8$ verlangt 21,8 Proz. Acetyl.

Der Gallussäureabkömmling fixiert also trotz der entsprechenden Menge Wasserstoff viel weniger Acetylgruppen wie die Tanninderivate, insbesondere die Hydrotannsäure, was darauf hindeutet, dafs der Wasserstoff in den bezeichneten Produkten eben in verschiedener Weise gebunden ist.

B. In Alkohol unlöslicher Körper.

Die Substanz stellt ein matt braunviolettes Pulver vor, welches sich nicht in kochendem Wasser oder Alkohol auflöst. Es ist auch nicht löslich in Ammoniak, färbt sich aber beim Uebergiefsen mit demselben violett. In Natronlauge quillt die Substanz zu einer dunkelgefärbten Masse ohne sich zu lösen. Auch in heifsem Essigsäureanhydrid quillt die Substanz nur auf. Das Anhydrid färbt sich auch nicht nach neunstündigem Erhitzen damit, tritt aber dennoch zum Teil in Verbindung.

Der Körper enthält keinen Schwefel.

0,8778 g Substanz verloren bei 100° 0,0942 g Wasser oder 10,73 Proz Wasser.

0,2307 g getrocknete Substanz lieferten 0,4051 g Kohlensäure und 0,1005 g Wasser entsprechend 47,88 Proz. C und 4,8 Proz. Wasserstoff und hinterliefsen im Schiffchen eine unwägbare Spur weifser Asche.

In einer Reihe von Analysen (5) wurde der Kohlenstoff etwas niedriger gefunden. Wasserstoff wurde gefunden im Minimum 4,63 Proz., im Maximum 4,94 Proz.

Aus den analytischen Zahlen läfst sich die Formel $C_{12}H_{14}O_9$ berechnen, welche 47,63 Proz. C und 4,63 Proz. H verlangt. Der Gewichtsverlust für $C_{12}H_{14}O_9 + 2H_2O$ beträgt für 2 Moleküle Wasser 10,65 Proz.

Die Acetylverbindung bildet ein braungraues, in Wasser, kalter verdünnter Natronlauge, Alkohol unlösliches Pulver, welches nach der Schiff'schen Methode analysiert wurde.

0,4675 g Substanz lieferten 0,0756 g pyrophosphorsaure Magnesia entsprechend 12,53 Proz. Acetyl.

Die Formel $C_{12}H_{13}AcO_9$ verlangt 12,4 Proz. Acetyl.

Darmstadt, 3. November 1894.

Chem. Tech. Laboratorium (Privat).

Zur Kenntnis der Glyoxylsäure.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 13. XI. 1894.)

I. Abteilung.

1. Allgemeines.

Perkin hat bekanntlich die Glyoxylsäure von der Zusammensetzung $C_2H_4O_4$ in krystallisiertem Zustand gewonnen. Mir ist dies noch nicht gelungen. Ich habe die Säure in Form eines vollkommen farblosen, dicken Syrups erhalten, welcher von einer gewissen Konzentration ab bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure in Form von Gasblasen entwickelt. Diese Zersetzung ist folglich besonders stark, wenn die Säure in den Exsikkator eingestellt wird. Sie erlangt dann infolge der Gasentwickelung das Aussehen einer festen Masse; man überzeugt sich durch Verrühren mit einem Glasstab leicht von ihrer flüssigen Form. Ich bewahre darum die Säure immer in solchen Konzentrationen auf, dafs sie noch leicht flüssig und beweglich ist.

Zur Isolierung der Glyoxylsäure bedient man sich als eines Zwischengliedes des Kalksalzes, welches in mehreren Formen vorkommt. Eine derselben ist besonders charakteristisch, denn sie zeigt das Salz als leimartige, voluminöse Gallerte. Das Salz behält diesen

Zustand auch bei wiederholtem Durchrühren mit dem Glasstab mehrere Tage lang bei. Er tritt ein, wenn die wässerige Lösung des glyoxylsauren Calciums auf dem siedenden Wasserbade über eine gewisse Konzentration hinaus verdampft und dann abgekühlt wird. Nach einigen Tagen bildet sich an der Oberfläche der Gallerte eine weifse Efflorescenz, besonders rasch, wenn man direktes Sonnenlicht darauf einwirken läfst. Die Ausblühung nimmt rasch überhand, bis ganz plötzlich die darunter befindliche Gallerte sich in ein schweres, weifses Salzpulver und eine verdünnte wässerige Salzlösung scheidet, in der Schimmelwucherungen besonders üppig gedeihen. Die Eigentümlichkeit des Kalksalzes beansprucht pflanzenphysiologisches Interesse.

Da Oxalsäure als Hauptprodukt bei der Behandlung des Alkohols mit Salpetersäure auftritt und vermuthet werden kann, dafs die Glyoxylsäure erzeugt wird durch partielle Reduktion eines in Oxalsäure übergehenden stickstoffhaltigen Körpers durch die Einwirkung des Alkohols, entstehen doch nach Apetz und Hell Nitrile auch bei der Oxydation der Aldehyde und Ketone, und wie Curtius neuerdings nachwies Glyoxylsäure aus Diazoessigsäure, so behandelte ich je 20 Cbc. der vollzogenen Glyoxylsäuremischung mit verschiedenen Mengen Zinnfolie in der Erwartung, durch dieses Reagens eine Vermehrung der Glyoxylsäure herbeizuführen. Die Zinnfolie färbt sich allerdings rasch schwarz und veranlafst die Entwickelung von Wasserstoff, aber es zeigte sich bei Bestimmung der Oxalsäure als Kalksalz, dafs keine Abnahme an dieser Säure erfolgt war. Ich fand z, B. pro Cubikzentimeter Lösung

ohne Anwendung von Zinn	0,0817 g	Oxalsäure ($C_2H_2O_4$)
bei „ „ 1 g Zinn	0,0813 g	„
„ „ „ 2 g Zinn	0,0779 g	„
„ „ „ 2 g Zinn	0,0817 g	„

Es ist mir nicht gelungen, mit Anwendung von Phenylhydrazin aufser Aethylnitrit noch weitere Zwischenglieder des Oxydationsprozesses zu charakterisieren. Denselben Mifserfolg hatte die Benutzung von salzsaurem Hydroxylamin. Wenn man von der noch grünen, lebhaft Gas entwickelnden Glyoxylsäuremischung zur Lösung von salzsaurem Hydroxylamin setzt, so erfolgt stürmisches Aufbrausen infolge der Einwirkung der Salpetrigensäure auf das Hydroxylamin. Es entsteht keinerlei Abscheidung, auch nicht nach Zusatz von Soda.

Die Glyoxylsäure reagiert energisch mit Hydrazinsulfat. Setzt man Säure zur heifsen, wässerigen Lösung des Salzes, so erfolgt stürmische Entwickelung von Kohlensäure, welche beim sofortigen guten Abkühlen sich mäfsigt, um bei neuerlichem Erwärmen wieder energisch hervorzutreten. Bei dem Abkühlen fällt Hydrazinsulfat aus. Uebersättigt man die Flüssigkeit mit Natronlauge, so entweicht reichlich Ammoniak. Wird dagegen Hydrazinsulfat in die kalte alkoholische Lösung der Glyoxylsäure eingetragen, so löst es sich nach längerem Stehen teilweise in der intensiv rotgelb werdenden Flüssigkeit auf.

Auch Ammoniak habe ich nochmals auf die Glyoxylsäure einwirken lassen. Zu dem Ende wurde die syrupöse Säure in einem Reagiercylinder mit einer Schicht Wasser (auch Alkohol wurde genommen) überdeckt und dann etwa das zweifache Volum eines Gemisches gleicher Teile Ammoniak von 0,925 spez. Gewicht und Wasser aufgegossen. Aus der Säure entwichen nach einigem Stehen Gasblasen und an der Röhrenmündung setzte sich Ammoncarbonat ab. Die Vermischung erfolgte allmählich und führte zu einer braun gefärbten Flüssigkeit, welche, auf eine Uhrschale gegossen, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wurde. Eine sich abscheidende Krystallisation erwies sich bei näherer Untersuchung als Ammon oxalat. In dem davon getrennten dicken Sirup konnte aber mittelst Kupfervitriol keine Glykolsäure nachgewiesen, beziehungsweise abgeschieden werden.

Wird Glyoxylsäure zu einem abgekühlten Gemisch von Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure gesetzt, das ganze 24 Stunden stehen gelassen und dann in Wasser gegossen, welches mit Aether überschichtet ist, so nimmt der letztere einen acetalartigen Abkömmling der Glyoxylsäure auf. Derselbe bleibt nach dem Verdunsten des Aethers und Alkohols als eine farblose, dicke, schwer bewegliche Flüssigkeit von weinigem Geruch zurück, welcher beim Erwärmen auf dem Wasserbade in den erstickenden Geruch des Formaldehyds umschlägt, der sich auch beim Einengen der Glyoxylmischung bemerklich macht wenn dieselbe eine bestimmte Konzentration erlangt hat. Die Flüssigkeit wurde zur weiteren Reinigung nochmals in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung filtriert und verdunstet. Der Rückstand ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung

reagiert sauer, giebt aber, mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt, nicht, wie die Glyoxylsäure sofort, sondern erst nach einiger Zeit einen recht spärlichen, weifsen Niederschlag. Dieser Niederschlag erfolgt sofort und reichlich, wenn auf dem Wasserbade erwärmt wird. Dabei färbt sich die überstehende Flüssigkeit braun, wie bei alleiniger Behandlung des Actels mit wässrigem Ammoniak. Beim Erwärmen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Essigsäure tritt der Geruch nach Essigäther auf. Gegen Phenylhydrazin und Essigsäure reagiert sie wie die Glyoxylsäure selbst.

Eine sehr bemerkenswerte Reaktion der Glyoxylsäure habe ich vor Jahresfrist aufgefunden, welcher ich hier schon mit einigen Wortengedenken möchte im Hinblick auf die Notiz von A. Hantzsch und H. Frese in den Ber. d. d. chem. Gesellschaft 27, 2529 über schwefelhaltige Begleiter der Anilinbasen und deren Farbenreaktionen. Sie erfolgt mit Sulfoharnstoff. Reibt man diesen Körper mit Glyoxylsäure an und läfst dann den Teig mehrere Stunden stehen, so geht seine weifse Farbe auf einmal in Gelb und dann rasch ins Rote über. Die Färbung nimmt an Intensität rasch zu, so dafs die Masse nach etwa 12 Stunden aussieht wie Siegellack. Beim Auskochen mit Alkohol bleibt ein rotgefärbtes Pulver in allerdings nicht sehr reichlicher Menge zurück, welches Schwefel und Stickstoff enthält und besonders charaktisiert wird durch sein Verhalten gegen alkalische Reagentien. Die in Wasser schwer aber nicht unlösliche, in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe ziemlich schwer lösliche Substanz löst sich in verdünnter Natronlauge leicht zur prachtvoll scharlachroten Flüssigkeit. Reibt man die Haut mit einer Spur des Körpers ein und verteilt dann ein Tröpfchen verdünnter Natronlauge auf der intensiv geröteten Fläche, so entwickelt sich das herrlichste Scharlach, das aber von Wasser weggewaschen wird. Die durch Ammoniak hervorgerufene, mehr ins Braune ziehende Färbung hat gröfsere Verwandschaft zur Haut. Die alkalische Lösung gibt mit Thonerdesulfat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Bloccetat versetzt, farbige Niederschläge. Derselbe Körper entsteht, wenn auch bei weitem nicht so glatt und schön, wenn Glyoxylsäure mit Sulfoharnstoff, Alkohol, mit und ohne Salzsäure gekocht wird, ist aber aus Dichloressigsäure nicht zu gewinnen und ebensowenig aus Formaldehyd, der zu einem weifsen Kondensations-

produkt führt, das sich schwer in Wasser und verdünnter Natronlauge auflöst.

II. Tetramethyldiamododiphenylessigsäure.

Bekanntlich kondensiert sich das Dimethylanilin besonders leicht mit verschiedenen Aldehyden. Als ich vor nunmehr 11 Jahren Glyoxylsäure zu gewissen Zwecken darstellte, lag es nahe, dieselbe mit Dimethylanilin in Reaktion zu bringen und ermittelte ich damals das einfache Verfahren, nach welchem sich Kondensationsprodukte der Glyoxylsäure leicht bereiten lassen.

Gleiche Volumen Glyoxylsäure und Dimethylanilin wurden mit so viel kaltem Alkohol durchgerührt, dafs gerade Vermischung erfolgte. Die verwendete Base war frisch destilliert, zwischen 190—191° übergegangen. Die Mischung wurde in einen dunklen Raum verbracht. Nach 72 Stunden wurde der weifse, weiche Krystallbrei von der dicken Mutterlauge, welche stark nach Dimethylanilin riecht, getrennt und auf porösen Thon gestrichen, dann zur Reinigung mit Aether, in welchem der Körper sehr schwer löslich ist, gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Aus der vor Licht geschützten erkalteten Lösung scheiden sich weifse Nädelchen aus, welche sich drusenförmig gruppieren und bei 171 ⁰ schmelzen. Beim Erhitzen an der Luft, also auch im Schmelzröhrchen scheint sich der Körper zu oxydieren, denn die oberflächlichen Schichten färben sich blau. Derselbe ist in kochendem Wasser schwer, in kaltem verdünnten Ammoniak und anderen Alkalien glatt und leicht löslich. Die Auflösung desselben in Ammoniak scheidet nach dem Verkochen des Ueberschusses der Base auf Zusatz von Kupfersulfat einen weifsgrünen Niederschlag aus, der beim Aufkochen vorübergehend aus der satt und tiefblau werdenden Flüssigkeit verschwindet und dann als dunkelfarbiges Pulver wieder erscheint. In der überschüssiges Ammoniak enthaltenden Säurelösung erzeugt Kupfersulfat vorübergehend Fällung; beim Aufkochen der Lösung fällt ein dunkelfarbiges, von braunen Häuten durchsetztes Pulver aus.

Die Lösung des Ammoniaksalzes wird auf Zusatz von Chlorcalcium und Chlorbaryum nicht gefällt.

Die Säure löst sich unschwer in Essigsäure, aus der sich allmählich bläulich angelaufene, sonst farblose Rosetten abscheiden.

Die Acetatlösung nimmt beim Erwärmen die Färbung der normalen Fehling'schen Lösung an. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Tetramethylsäure leicht auf. Verreibt man in dieser Lösung etwas Braunstein, so entsteht eine intensiv braungelb gefärbte Flüssigkeit.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen oxydierende Agentien. So entwickelt sich beim Kochen von Spuren desselben mit Wasser und etwas Quecksilberchlorid ein intensives, eider unbeständiges Blau. Setzt man zur Lösung ihres Ammoniaksalzes etwas Eisenchlorid, so erzeugt dies eine tiefe Blaufärbung und einen graubraunen Niederschlag, der beim Aufkochen zusammenbackt, während die Färbung etwas abnimmt. Dieselbe erscheint wieder mit grofser Intensität bei Zugabe von etwas Essigsäure.

Beim Aufkochen der Ammoniaksalzlösung mit Kaliumbichromat entsteht zunächst eine sattgrün gefärbte Flüssigkeit, welche dann einen gelbgrünen Niederschlag abscheidet. Bei vorsichtigem Eintröpfeln von Essigsäure tritt eine tief dunkelblaue Färbung auf, die bei Vermehrung der Säure in Grün übergeht, während ein tief dunkelblauer Niederschlag ausfällt.

Wird Bromdampf zu der Lösung des Körpers in Chloroform geleitet, so entsteht im ersten Moment eine prachtvolle tiefblaue Färbung, dann fällt ein schweres, rotgelbes Oel aus. Dasselbe wurde von dem überstehenden bromhaltigen Chloroform getrennt, wiederholt mit frischem Chloroform gewaschen, dann mit Wasser übergossen, in welches Schwefligesäure eingeleitet wurde. In Folge dieser Behandlung ging ein wesentlicher Teil des Oels in Lösung, welche aber nach dem Verdunsten sirupös blieb und nichts Krystallinisches abschied. Auf Zusatz von Ammoniak fiel ein Harz aus, welches von der Lösung getrennt wurde, welche nunmehr bei Zugabe von Essigsäure einen weifsen, in Aether sehr leicht löslichen Körper abschied, welcher schon bei 54—55 ^{0} schmolz. Seine Menge gestattete nicht weitere Untersuchung. Der Schmelzpunkt des Parabromdimethylanilins wird zu 55 ^{0} angegeben.

Dafs die Säure die Zusammensetzung einer Tetramethyldiamidodiphenylessigsäure besitzt, folgt aus den analytischen Bestimmungen, zu welchen sie im exsiccatortrockenen Zustand verwendet wurde.

I. 0,2453 g Substanz lieferten 0,6493 g CO_2 und 0,171 g H_2O.
II. 0,2018 g Substanz lieferten 0,5369 g CO_2. Wasser ging verloren.

Berechnet $C_{18}H_{22}N_2O_2$	Gefunden	
	I.	II.
C = 72,48 Proz.	72,19 Proz.	72,55 Proz.
H = 7,38 Proz.	7,74 Proz.	—

Aether. Beim Einleiten von Salzsäure in die Suspension der Säure in absolutem Alkohol erfolgt rasch Auflösung. Die Flüssigkeit scheidet während des vorsichtigen Konzentrierens nichts ab, sondern hinterläfst einen dicken nicht erstarrenden Sirup, welcher leicht von Wasser aufgenommen wird. Aus der wässrigen Lösung schlägt Ammoniak einen halbflüssigen, etwas nach Dimethylanilin riechenden Körper nieder, welcher in Aether sehr leicht löslich ist und darin aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung scheidet während des Verdunstens feine weifse Nadeln ab und der Rückstand erstarrt zu einem Krystallkuchen, welcher auf porösen Thon gestrichen und dann nochmals aus Aether umkrystallisiert wurde. Die Substanz ist in Wasser nicht löslich. Sie schmilzt in kochendem Wasser. Kocht man die Flüssigkeit nach Zugabe von etwas Quecksilberchlorid, so wird sie intensiv blau und läfst beim Erkalten ein Haufwerk feiner blauer Nadeln fallen. Der Aether schmilzt bei 68°. Er löst sich nicht in kaltem verdünntem Ammoniak, erleidet aber beim Kochen damit geringe Spaltung.

III. Glyoxylsäure und α-Naphtylamin.

Zur Darstellung des Kondensationsproduktes, welches bezüglich der Konstitution der Anilbrenztraubensäure oder der Anilglyoxylsäure entspricht, wurden 4 g α-Naphtylamin in 30 ccm absoluten Alkohol aufgelöst und 3 g sirupöse Glyoxylsäure eingerührt, wobei sich namhafte Temperatursteigerung bemerklich machte, während die Abscheidung eines rotweifsen, jedenfalls infolge der Lufteinwirkung immer röter werdenden Pulvers beginnt. Die Menge desselben nimmt rasch zu. Zur Reinigung wurde der Körper mit absolutem Alkohol, dem man einige Tropfen Glyoxylsäure zusetzte, ausgekocht. Nur eine kleine Menge desselben wird aufgelöst, die Hauptmasse bleibt im Rückstand und bildet nach dem Austrocknen im Exsikkator ein hellbraunrotes Pulver. Dieses löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol anscheinend unter Zersetzung leicht

auf. Es wird beim Erhitzen teigig, bläht sich dann stark auf und entwickelt Dämpfe, welche nach α-Naphtylamin riechen. Es ist eine Säure und daher leicht und glatt löslich in verdünntem Ammoniak. Aus der Lösung wird die Substanz durch Essigsäure in amorphen Flocken niedergeschlagen. Die ammoniakalische Lösung läfst auf Zusatz von Chlorbaryum einen rotbraunen, amorphen Niederschlag fallen.

Den analytischen Resultaten zufolge ist der Körper gebildet nach der Gleichung

$$C_2H_2O_3 + \alpha\, C_{10}H_7NH_2 = \alpha\, C_{10}H_7NC_2H_2O_2 + H_2O$$

denn er besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_9NO_2$. Eine kurze Bezeichnung desselben ist nicht gut möglich. Zur Analyse diente exsikkatortrockne Substanz.

I. 0,2119 g Substanz lieferten 0,5621 g CO_2 und 0,1009 g H_2O.

II. 0,2199 g Substanz lieferten 0,5815 g CO_2 und 0,1072 g H_2O.

Berechnet $C_{12}H_9NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 72,36 Proz.	72,41 Proz.	72,12 Proz.
H = 4,52 Proz.	5,29 Proz.	5,41 Proz.

IV. Glyoxylsäure und Orthotoluidin.

In derselben Weise wie das α-Naphtylaminderivat wurde das Kondensationsprodukt der Glyoxylsäure mit reinem Orthotoluidin bereitet. Dasselbe ist ein intensiv gelb gefärbter, in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslicher, sehr leicht in verdünnten wässerigen Alkalien und in Ammoniak löslicher Körper. Aus der Lösung in Basen wird er von Salzsäure niedergeschlagen. Er ist in rauchender Schwefelsäure ohne Farbentwicklung löslich.

V. Glyoxylsäure und Metaphenylendiaminchlorhydrat.

Wird Glyoxylsäure in die wässrige Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin eingetragen, so tritt bald an Intensität rasch zunehmende Färbung auf. Es scheidet sich alsdann eine oberflächlich glänzende harte Masse aus, welche zu einem grauvioletten, Salzsäure aushauchenden Pulver zerrieben werden kann. Nach der Behandlung mit Wasser zur Entfernung überschüssigen Chlorhydrats hinterbleibt ein dunkeles, fast schwarzes Pulver, von dessen Analyse Abstand genommen wurde.

In einer folgenden Abhandlung werde ich über Kondensationsprodukte der Glyoxylsäure mit verschiedenen Phenolen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von etwas absolutem Alkohol entstehen, berichten. Es scheint mir aber nützlich zu sein, wenn ich schon jetzt bemerke, dafs unter diesen Umständen von den drei Dioxybenzolen nur das Resorcin und das Brenzkatechin (auch das Guajakol) kondensieren, nicht aber Hydrochinon und Hydrochinondimethyläther. Es dürfte sich daher die Verkuppelung in der Parastellung vollziehen.

Von den mir zugänglichen Trioxybenzolen tritt das Pyrogallol [in meiner Mitteilung über Digallussäure, Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1884 1476 befindet sich eine Fufsnote, in welcher über das Verhalten der Glyoxylsäure gegen Gallussäure, Pyrogallol und Toluol, gelöst in konzentrierter Schwefelsäure, sowie über ihre Spaltung in Kohlensäure und Formaldehyd durch diese Säure berichtet wird] und das Phlorogluein leicht in Reaktion. Diese bleibt aus bei Verwendung von Gallussäure und Salicylsäure.

Darmstadt, 12. November 1894.

Chem. Tech. Laboratorium (Privat).

Zur Frage der Identität von Cytisin und Ulexin.

Von

Dr. P. C. Plugge.

Es scheint mir nicht möglich zu sein, mit Herrn Partheil eine fruchtbare Discussion zu führen, da er die von mir angegebenen Daten, welche alle Meinungsverschiedenheiten aufheben mufsten, unbesprochen läfst, und über die gelieferten Beweise für die Identität von Cytisin und Ulexin, worunter auch die sehr charakteristische Farbenreaktion Beachtung verdient, einfach hinweggeht. Dagegen weist er immer wieder auf den gefundenen Unterschied in der Zusammensetzung hin, wobei er Herrn v. d. Moer die Meinung zuschreiben will, dass H_{14} und H_{16} dasselbe sei.

Dafs v. d. Moer bereits von Anfang an hervorgehoben hat, dafs der Unterschied von 2 H entweder auf einem falschen Resultat der Analyse von Gerrard und Symons oder seiner eigenen be-

ruhen müsse, wird von dem Schreiber, der sich offenbar die Mühe nicht gegeben hat, die Dissertation von v. d. Moer zu lesen, einfach geleugnet.

Doch Herr Partheil behauptet auch sonst noch mehr, als er beweisen kann. So unter anderem, wo er sagt: „Herr Prof. Plugge, der seiner Zeit Herrn v. d. Moer erklären liefs" u. s. w. Was ich that, war einfach ein Referat zu liefern von der Dissertation v. d. Moer's, worin das betreffende Urteil v. d. Moer's über die Platindoppelverbindungen niedergelegt war. Das Jurare in verba magistri geht hier zu Lande nicht so weit, dafs jeder Satz auf die Autorität oder das Gutfinden des Professors hin geschrieben wird.

Doch es ist schon mehr als genug dieser fruchtlose Streit erörtert, worin ein Jeder, der sich dafür interessiert, sich leicht ein Urteil bilden kann.

Ich konstatiere nur noch, dafs Partheil jetzt zugiebt, dafs Kobert die Identität zuerst vermutet und v. d. Moer sie wenigstens zuerst behauptet habe. Dafs die Behauptung nicht aus der Luft gegriffen, sondern vielmehr vollkommen richtig war, ist auch durch Partheil's Untersuchungen bewiesen worden.

Wenn danach Partheil immer noch glaubt, dafs er Anspruch auf die Priorität einer Entdeckung machen müsse, die ihm selber zufolge bereits vorher von Kobert vermutet und von v. d. Moer behauptet worden war, so werde ich, trotz meiner unveränderten Meinung darüber, doch keine Worte mehr über diese Sache verlieren.

Zur Frage der Identität von Cytisin und Ulexin.*)

Von Dr. A. Partheil.

Auf Herrn P. C. Plugges, den gleichen Gegenstand behandelnden Artikel habe ich folgendes zu entgegnen:

1. Die Behauptung des Herrn Plugge, ich habe Herrn v. d. Moer die Meinung vindiciert, dafs H_{14} und H_{16} dasselbe sei, mufs ich entschieden zurückweisen.

*) Nachdem beide Teile in obiger Frage zur Genüge zu Worte gekommen sind, erachten wir dieselbe für das Archiv der Pharmacie für erledigt. Die Redaktion.

2. Herr Plugge zählte früher[1], zu den bedeutendsten Punkten von v. d. Moers Arbeit: . . . . 2. Die auf Experimente gegründete Beweisführung, daſs die Formel von Cytisin $C_{11} H_{16} N_2 O$ ist.. Jetzt soll Herr v. d. Moer an der Richtigkeit seiner eigenen Analysen gezweifelt haben.

3. Ich habe stets[2]) hervorgehoben, daſs ich Herrn v. d. Moer's Arbeit nur in dem Plugge'schen Auszuge kenne.

4. Daſs v. d. Moer die Identität der fraglichen Basen behauptet habe gebe ich nicht erst jetzt zu, wie Herr Plugge meint. Ich habe diese Ansicht schon vor Jahren[3]) vertreten.

Im übrigen handelt es sich bei dem Entscheide über wissenschaftliche Streitfragen weder um Vermutungen, noch um Behauptungen, sondern einzig und allein um Bewiesenes, um Thatsachen. Im vorliegenden Falle fragt es sich, ob v. d. Moer den Beweis für die Identität des Cytisins und Ulexins geliefert hat, oder ich. Das Urteil darüber kann ich getrost den Fachgenossen überlassen.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Secrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch

10. Ueber den Tolubalsam.

Von Paul Oberländer.

(Eingegangen am 11. VII. 1894.)

Die frühesten Nachrichten über den Tolubalsam verdanken wir Monardes[1]), welcher sonderbarer Weise den Balsambaum mit Fichten verglich, jedoch richtig angegeben hat, daſs der Balsam in der Provinz Tolu zwischen Cartagena und Nomen Dei gesammelt werde. Der Tolubalsam[2]), Balsam de Tolu, Baume de Tolu, wird durch Einschnitte in den Stamm von *Myroxylon Toluifera* (*syn. Myro-*

---

[1]) Arch. Pharm. 229, 49.

[2]) Apothekerzeitung 1891, 7.9

[3]) Verh. d. d. Naturf. und Aerzte 1891, 195; Apothekerzeitung 1891, 546.

[1]) Historia medicinal etc. 1574, S. 121, 123, Cap. Balsamo de Tolu.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie III, 1891, pag. 147.

permum Toluiferum Richard, Toluifera Balsamum Linné), einem im nördlichen Teile Südamerikas, in den Gebirgen von Turbaco und Tolu und am Magdalenenstrome wachsenden Baume gewonnen.

In Bezug auf die Zusammensetzung des Tolubalsams stimmen die Angaben verschiedener Chemiker nicht völlig überein. Die frühesten Angaben über die Zusammensetzung desselben verdanken wir Plantamour aus Genf und wurden dieselben später von Fremy bestätigt.

Nach Fremy[3]) enthält der Tolubalsam aufser Harzen, Zimmtsäure und Cinnameïn, also, falls dieses Cinnameïn dieselbe Zusammensetzung, wie das des Perubalsams[4]) hat, Benzoesäure- und Zimmtsäurebenzylester. Nach seiner Ansicht enthielt der Tolubalsam dieselben Bestandteile wie der Perubalsam, da er darin dieselbe Säure, dieselbe flüssige Materie (Cinnameïn) und dasselbe Harz wiederfand, welches letztere, obwohl schwerer schmelzbar als Perubalsamharz, doch in seiner Zusammensetzung von diesem nur durch einen Mehrgehalt der Elemente des Wassers abwich. Beide Balsame unterschieden sich nur durch die Leichtigkeit, mit welcher der Tolubalsam verharzt, was beim Perubalsam viel langsamer von statten ging. Doch diese Thatsache führte er darauf zurück, dafs gewisse vegetabilische Oele mit grofser Leichtigkeit verharzen, während andere dagegen sehr lange flüssig bleiben, obwohl sie dieselbe chemische Zusammensetzung haben. Er betrachtete daher den Tolubalsam als einen veränderten Perubalsam. Beim Behandeln des Balsams mit alkoholischer Kalilauge bekam er nur Zimmtsäure. Der harzartige Anteil besafs alle Eigenschaften des Perubalsamharzes; er färbte sich mit Schwefelsäure, was ganz charakteristisch ist, sehr schön rot.

Im Jahre 1841 untersuchte Deville[1]) den Tolubalsam und nach ihm besteht derselbe aus folgenden Substanzen:

Tolen, einem flüssigen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{21}H_{18}$, Benzoesäure und Zimmtsäure, Cinnameïn, Harz, Benzoesäure-Aethyläther und Benzoën (Toluol), einem flüssigen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{14}H_{8}$. Die beiden Letzteren sind Produkte der trockenen Destillation.

Durch Destillation mit wenig Wasser erhielt er ca. 0,2 Proz. Tolubalsamöl, welches aus Tolen, Benzoesäure und Cinnameïn bestand. In letzterem fand er viel Benzoesäure, aber sehr wenig Zimmtsäure, also ein umgekehrtes Verhalten als beim Perubalsam. Das Tolen erhielt er durch Erhitzen des rohen Oeles auf 160° und Rektifikation des Destillats über Kalihydrat. Nach dem Tolen ging bei der Destillation

---

[3]) Annalen der Pharmacie XXX, p. 338. Annal de Chim. et de phys. T. 70, p. 180. Jahresb. XX, p. 396.

[4]) Annal. 44, p. 304.

[1]) Ann. d. Chem. 44, p. 304. Berz. Jahresb. XXIII, p. 349.

des rohen Toluöls Benzoesäure und bei 340—350° Cinnameïn über. Durch Behandlung des Tolubalsams mit kohlensaurem Natron oder mit verdünnter Kalilauge erhielt Deville Benzoesäure; durch Ausziehen mit heifsem Wasser Zimmtsäure. Fremy bekam mittelst alkoholischer Kalilösung aus dem Tolubalsam nur Zimmtsäure. — Nach Auflösen des Balsams in sehr verdünnter Kalilauge und längerem Einleiten von Kohlensäure in die Lösung fiel ein Teil des Harzes an Kali gebunden nieder. Ein anderer Teil wurde durch Chlorcalcium gefällt. Das Filtrat enthielt dann noch benzoesaures und zimmtsaures Kali. Die Harzlösung zersetzte er durch Salzsäure, löste das abgeschiedene Harz in Alkohol und fällte es durch Wasser wieder aus, wodurch ein rosenrotes, schwach nach Vanille riechendes, mit rauchender Salpetersäure sich entzündendes Pulver erhalten wurde. Der harzartige Rückstand von der Bereitung des Tolubalsamöls lieferte beim Erhitzen anfangs eine farblose, zähe, beim Erkalten krystallisierbare, hauptsächlich aus Benzoesäure bestehende Substanz. Später, bei weit höherer Temperatur, ging neben Kohlenoxyd, Kohlensäure und wenig Wasser eine schwere, farblose, sehr dünne Flüssigkeit über, die aus Benzoeäther und einem Kohlenwasserstoff dem Benzoën (Toluol) bestand.

Zur Bestimmung, ob es nur ein Harz oder ein Gemisch von mehreren sei, wurden keine Versuche von ihm angestellt.

E. Kopp[1]) unterwarf später das Harz einer erneuerten Untersuchung und stellte die Meinung auf, der Hauptbestandteil des Tolubalsams sei ein weiches Harz, das sich durch Einwirkung der Luft in ein neues besonderes Harz und Zimmtsäure leicht umbilden lasse, sowie, dafs Tolen bei derselben Gelegenheit gebildet werde. Letzterem Harz legt er den Namen β Harz bei. Er bestätigt die meisten der von Deville erhaltenen Resultate und enthält der Tolubalsam nach ihm:

1. eine geringe Menge Tolen $C_{10}H_8$
2. freie Zimmtsäure
4. ein in Alkohol wenig lösliches Harz.

Er bestreitet dagegen die Anwesenheit von Benzoesäure und Cinnameïn.[2]) Bezüglich des Tolens $C_{10}H_8$ hält er diese Formel für wahrscheinlicher als die von Deville angenommene $C_{24}H_{18}$. Das in Alkohol und Aether lösliche Alphaharz war braun, durchscheinend, glänzend; es schmolz bei 60° und wurde von konzentrierter Schwefelsäure purpurrot gefärbt. Die Lösung in Kalilauge geht, der Luft ausgesetzt, in Betaharz über. Bei der trocknen Destillation lieferte es Benzoën und Benzoesäure. Das Betaharz war bräunlich gelb, matt, geruch- und geschmacklos, schmilzt wenig über 100° C. und löst sich

[1]) Annal. 97, p. 71; 64. p. 372: Journal f. prakt. Chem. 41, p. 326: Pharm. Centralblatt 1847, p. 433; Jahresb. 1847/48, p. 736.
[2]) Gmelins Handbuch, 4. Auflage VII 1802.

in nur geringer Menge in Alkohol und Aether. Schwefelsäure färbt es violett. In Kalilauge löste es sich mit brauner Farbe. Es ist beständiger als das Alphaharz. Bei der Behandlung des Gemenges beider Harze mit Salpetersäure erhielt er an flüchtigen und gasförmigen Produkten Kohlensäure, salpetrige Säure, Stickoxyd, Bittermandelöl, Blausäure, wenig Benzoesäure; im Rückstande blieb eine gelbe, flockige Masse, die aus Benzoesäure und einem gelben, harzartigen Körper bestand.

Scharling[1]) stellte sich bei der Bearbeitung des Tolubalsams unter Berücksichtigung der früheren Untersuchungen zunächst die drei Fragen:

Wird der Tolubalsam aus Tolen gebildet oder ist die Annahme Kopp's begründet, dafs Tolen durch den von ihm mit dem Namen α-Harz im Tolubalsam bezeichneten Körper gebildet werde.

Die zweite Hauptfrage, die ihn beschäftigte, betraf die Angabe Deville's, dafs sich in den vom Harz des Tolubalsams gewonnenen Produkten benzoesaures Aethyloxyd befände. Drittens hatte Deville bei seinen Versuchen so bedeutende Quantitäten Benzoesäure gefunden, dafs ihm Fremy's ältere und Kopp's neuere Angaben, dafs der Balsam nur Zimmtsäure enthalte, zweifelhaft schienen. Neben diesen Fragen drängten sich ihm noch andere auf, als: ob der Tolubalsam wirklich Cinnameïn enthalte, ob die im Tolubalsam und Perubalsam enthaltenen Harze identisch seien, wie es Fremy auf Grund ihrer scheinbar gleichförmigen Verwandlung durch Schwefelsäure vermutete.

Durch Destillation des Balsams erhielt Scharling ca. 1 Proz. ätherisches Oel und wenn die Destillation durch Einleiten von Wasserdampf, der auf + 170° C. erhitzt war, vollendet wurde, noch 0,2 Proz. vom Gewichte des Balsams. Durch all' seine Versuche kam er zur Ansicht, dafs Tolen sich während der Vegetation bilde, dafs es aber durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser die Bildung der übrigen Bestandteile des Tolubalsams veranlasse. An der Luft wird das Tolen langsam zu einer harzartigen Substanz, für welche (nach dem Lösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure) Scharling die Zusammensetzung $C_{12}H_9O_2$ annimmt. Cinnameïn und benzoesaures Aethyloxyd konnte er nicht als Bestandteile des Tolubalsams entdecken. Bezüglich der im Balsam vorkommenden Säuren bestätigt Scharling die Angaben Deville's; er erhielt bei Einwirkung auf 170° erhitzter Wasserdämpfe auf Tolubalsam, welcher vorher durch Destillation mit Wasser von Tolen befreit war, eine sich verflüchtende Säure, die er als Benzoesäure erkannte. Auch durch wässeriges kohlensaures Natron liefs sich aus dem Tolubalsam Benzoesäure neben Zimmtsäure ausziehen. Die in dem Balsam enthaltenen Harze gaben,

---

[1]) Annal. 90, p. 71; Journal f. prakt. Chem. 67, p. 420; Jahresb. 1856, p. 627; Annal. d. Chem. 97, p. 68.

mit Bimstein gemischt und der trockenen Destillation unterworfen, ein Destillat, welches aufser Toluol und Phenol auch eine Flüssigkeit enthielt, die Scharling als im wesentlichen aus benzoesaurem Methyläther bestehend betrachtet. Dasselbe Zersetzungsprodukt entsteht auch bei Einwirkung von auf 260° erhitzten Wasserdämpfen auf Tolubalsam. Bezüglich der enthaltenen Harze bestätigt Scharling die Existenz des von E. Kopp beschriebenen Harzes $C_{36} H_{20} O_{10}$, aber er glaubt, dafs der von letzterem angenommene harzartige Bestandteil $C_{36} H_{19} O_8$ keine reine Substanz gewesen sei. Ueber die Harze schreibt er ferner: „Dafs das α-Harz ein bestimmter chemischer Stoff sei, möchte ich bezweifeln, indessen sind meine Versuche in dieser Beziehung noch zu unvollständig, als dafs ich mich hierüber zur Zeit auslassen dürfte. Durch langes Kochen dieses Harzes mit Kali und braunem Bleioxyd erhielt ich einen in Weingeist leicht löslichen Körper, der ungefähr wie α-Harz aussah, der 3proz. Asche enthielt." Für obiges Harz fand er eine Formel, welche recht gut mit der von Kopp aufgestellten Formel für β-Harz übereinstimmte.

Auch Riche war der Ansicht, dafs der Tolubalsam auch freie Benzoesäure enthalte, während Pelouze und Fremy nur Zimmtsäure gefunden haben.

Girardin bezeichnet als Bestandteile des Balsams Benzoesäure und Zimmtsäure. Endlich geben noch Littré und Robin an, dafs der Tolubalsam viel Benzoesäure und wenig Zimmtsäure enthalte.

Behandelt man nach R. Carles[1] den Balsam mit kochendem Wasser und läfst erkalten, so scheidet sich eine reichliche Krystallisation aus, deren Natur verschieden gedeutet wird. Nach Guibourt besteht dieselbe aus Benzoesäure und Zimmtsäure. Unter diesen Umständen hielt es Carles für notwendig, eine neue Untersuchung darüber anzustellen, welche zu dem Resultate führte, dafs sowohl der harte, wie weiche Balsam kein Gemenge von zwei Säuren sei, sondern allein aus Zimmtsäure bestehe.[2]

Busse[3] suchte den Grund, weshalb so verschiedene Resultate bei den Untersuchungen des Tolubalsams erhalten wurden, teilweise darin, dafs man Methoden einschlug, welche eine Zersetzung der ursprünglich vorhandenen Produkte herbeiführen mufsten. Er verfuhr daher nach der Methode, welche Kraut bei seiner Untersuchung über den Perubalsam angewendet hatte, und welche eine Zersetzung der ursprünglichen Bestandteile möglichst vermeidet. Busse wies im Tolubalsam aufser Harz freien Benzylalkohol nach, ferner Zimmtsäure-Benzylester, begleitet von Benzoesäure-Benzylester, freie Zimmtsäure und Benzoesäure. Er fand demnach im Tolubalsam dieselben neutralen

---

[1] Archiv d. Pharm. 1875 p. 83.
[2] Journ. d. Pharm. 1874 XIX. 112.
[3] Berichte 1876. 833.

Körper, welche Kraut im Perubalsam nachgewiesen hatte, nur in geringerer Menge und in anderen Verhältnissen, denn dort wurde hauptsächlich Benzoesäure-Benzylester erhalten, hier bildete die Hauptmenge Zimmtsäure-Benzylester. Beide Ester, obwohl in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur fest, beharrten hier in flüssiger Form.

In den neueren Lehr- und Nachschlagebüchern finden sich die verschiedensten Angaben in Betreff der Zusammensetzung des Tolubalsams und seiner Löslichkeit.

Flückiger führt in seiner Pharmakognosie, III. Auflage 1891, als Bestandteile die von Busse gefundenen auf, als Harz, Zimmtsäure, Benzoesäure, Benzoesäure-Benzylester und Zimmtsäure-Benzylester. Allerdings bezweifelt er die Anwesenheit des letzteren, da dieser Ester sich aus dem Balsam vermittelst Schwefelkohlenstoffs gewinnen lassen müfste, was jedoch nicht der Fall ist. Als fernere Bestandteile führt er ca. 1 Proz. Tolen $C_{10}H_{16}$ und Toluol an. Letzteres wurde neben Benzoesäure, Zimmtsäure, Phenol, Styrol und Estern der Benzoesäure bei der trockenen Destillation des Rückstandes von der Destillation des Tolens erhalten. Da die Säuren schon durch kochendes Wasser in Lösung gebracht werden konnten, schien der grösste Teil in freiem Zustande im Balsam vorhanden zu sein.

Ueber den Tolubalsambaum im Vergleich zu *Toluifera Pereirae* schreibt Flückiger: „Im Gegensatz zu *Toluifera Pereirae* erreicht *Toluifera Balsamum* eine Höhe von 13 bis 20 m. Der Kelch des Tolubaumes ist röhrenförmig, die Perigonblätter glatt, nicht gekräuselt. Diese Unterschiede liefsen sich erst feststellen, nachdem Hanbury 1868 von Anton Goering, der damals in Venezuela reiste, Blüten sowie unreife und reife Hülsen des Tolubaumes erhalten hatte. Letztere sind am Grunde abgerundet, nicht aber verschmälert wie beim Perubalsambaum. Baillon[1]) hält dafür, dafs der Tolubaum nur eine Form von Toluifera Pereirae Baillon sei.

Nach E. Schmidt[2]) löst sich der Tolubalsam leicht in Alkohol von 90—91 Proz., Chloroform, Aceton, Kali- und Natronlauge. In Aether ist er nur teilweise löslich. Nach ihm enthält er ca. 1 Proz. eines schwach rechtsdrehenden, bei 160—170° C. siedenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$, das Tolen, ferner etwa 1 Proz. eines Gemenges von Zimmtsäure - Benzylester, Benzoesäure-Benzylester und Benzylalkohol, wechselnde Mengen von freier Benzoesäure und Zimmtsäure, sowie Harze unbekannter Zusammensetzung. Bei der trocknen Destillation lieferten letztere neben anderen Produkten Toluol. Endlich wiefs E. Schmidt auch Vanillin im Tolubalsam nach.

[1]) Botanique medic. 1884. 673. 676.
[2]) Pharm. Chem. p. 1036.

Gehe & Co. berichtet in seinen Handelsberichten vom September 1892, dafs harter Tolubalsam nur selten importiert würde und um diese Beschaffenheit zu erreichen, in den Eingangshäfen einfach Colophon zugesetzt werde. Behufs Nachweis desselben bedient man sich der konzentrierten Schwefelsäure, die mit dem in Essigsäure gelösten Rückstand des Schwefelkohlenstoffauszuges eine rein rote Färbung und keine Mischfarbe, wie rotgrün, braun etc. geben darf. Reiner Balsam löst sich bis zu 25 Proz. in Schwefelkohlenstoff und je nach dem Gehalte an fremden Harzen steigert sich die Löslichkeit.

E. Dieterich veröffentlicht in den Helfenberger Annalen 1891 die gefundenen Jodzahlen von verschiedenen Proben Tolubalsam und zwar betrugen dieselben: 93,13—150,28

v. Schmidt und Erban fanden 165,0

Beckurts und Brüche „ 153,0—170,0.

Bezüglich der Löslichkeit führt Dieterich folgendes an:

		Spiritus	Aether	Chloroform	Essigäth.	Benzol	Petroläth.	Terpentinöl	CS_2
		vollst. löslich		vollständig löslich					
Tolubals. Probe	B.	„	46,80	„	„	12,27	93,5	66,69	73,20
„	D.	„	32,70	„	„	3,61	97,73	62,10	67,98
„ dep.	A.	„	12,91	„	„	fast vollst.	89,78	61,03	11,82
„ nat.	A.	„	15,68	„	„	„	97,78	45,45	52,02
„ opt.	C.	„	43,91	fast vollst.	„	17,73	98,78	72,18	80,34

Die Zahlen geben das Unlösliche in Prozenten an.

Die Säure-, Ester- und Verseifungszahl lieferte ihm folgende Ergebnisse[1]):

Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
126,0	55,0	181,0
121,0	60,6	181,6
124,1	49,0	173,1
158,6	14,0	172,6
154,0	32,6	186,6

Kremel[2]) fand die

Schneider p. 161.

Säurezahl . . .	100,6—127,2
Esterzahl . . .	26,7— 58,7
Verseifungszahl .	153,9—159,3

Bezüglich der Verwandtschaft des Tolubalsam- und Perubalsambaumes heifst es in dem kürzlich erschienenen „Atlas der offizinellen Pflanzen“ von Berg und Schmidt neu herausgegeben von Meyer und Schumann folgendermafsen: „Wenn es auch keine Schwierigkeit macht den Peru- und Tolubalsambaum zu unterscheiden nach den typischen Exemplaren, wie sie uns durch die liebens-

[1]) Helfenberger Annalen 1889.

[2]) Comment. zum Arzneibuch für d. Deutsche Reich v. Hirsch &

würdige Bereitwilligkeit des Kurators am Hanbury-Museum in London zum Studium vorlagen, so wird es doch in gewissen Fällen keineswegs leicht sein, ein Urteil über getrocknete Exemplare abzugeben. Baillon hat deswegen auch beide Arten vereinigt und die zuletzt besprochene nur als Varietät des Tolubalsambaumes betrachtet. Kein Zweifel kann darüber bestehen, dafs die von Klotzsch aufgestellten Arten nicht haltbar sind, zumal sie nach den uns zur Einsicht vorliegenden Originalen auf Grund eines durchaus mangelhaften Materials beschrieben worden sind. Den Ansichten Baillons möchten wir aber solange nicht beipflichten, als nicht umfangreichere und sorgfältigere Studien an genügendem Materiale gemacht worden sind. Die wesentliche Verschiedenheit der Balsame spricht doch auch sehr stark für die Wahrung der spezifischen Differenz. Sollte sich indefs herausstellen, dafs das Produkt seine andere Natur nur der Verschiedenheit in der Gewinnung verdankt, so würde der Gedanke an eine Verbindung beider Arten mehr Gewicht erhalten."

In Bezug auf die Zusammensetzung des Tolubalsams stimmen also die Angaben verschiedener Chemiker nicht überein. Nach Ansicht der meisten Autoren bedarf namentlich das Harz noch genauerer Untersuchung, wie gerade die abweichenden Resultate der früheren Untersuchungen von Fremy, Deville, Kopp etc. erkennen liefsen. Besonders erschien mit Rücksicht auf die nahe Verwandtschaft der beiden Stammpflanzen des Tolu- und Perubalsams eine nach der gleichen Methode durchgeführte, vergleichende chemische und botanische Untersuchung derselben von Interesse.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Tschirch habe ich nun den Tolubalsam einer neueren Untersuchung namentlich mit Rücksicht auf das Harz unterworfen. Gleichzeitig habe ich auch eine chemische Untersuchung der Rinde von *Myroxylon Toluifera* vorgenommen, da auch hierüber nichts bekannt ist. Zu diesen Untersuchungen wurde mir von Herrn Prof. Dr. Tschirch sicher bestimmte Rinde zur Verfügung gestellt, die derselbe dem botanischen Garten in Buitenzorg verdankt.

Ich knüpfte dabei an Untersuchungen an, die schon vor längerer Zeit im pharmaceutischen Institute der Universität Bern von den Herren Dr. Oesterle und Sellin begonnen und schon ein beträchtliches Stück gefördert waren, als der Tod des Letzteren die Arbeiten unterbrach. Die bis dahin erzielten Ergebnisse wurden mir von Herrn Dr. Oesterle aufs Bereitwilligste zur Verfügung gestellt, dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

I. Chemischer Teil.

Chemische Untersuchung des Balsams.

Als Untersuchungsmaterial benutzte ich einen von der Firma Haaf, Bern, bezogenen Tolubalsam; er stellte glänzend rötlich braune Stücke von schön rotem Bruche dar. Unter dem Mikroskop war eine deutlich krystallinische Struktur zu erkennen. Da die Mitteilungen über die Löslichkeit des Balsams von einander abwichen, stellte ich zunächst diesbezügliche Versuche an und fand, dafs der Tolubalsam in Aether vollständig löslich ist, obwohl in die meisten Lehrbücher die unrichtige Behauptung übergegangen ist, dafs derselbe in Aether nur teilweise löslich sei. Zerrieben stellt der Balsam ein gelbliches Pulver dar von feinem, aromatischem Geruch, welches an der Luft aufbewahrt, sich dunkler färbt. Mit Kaliumpermanganatlösung erwärmt, gab er starken Bittermandelölgeruch, was auf einen Gehalt von Zimmtsäure schliefsen liefs. Er schmilzt bei ca. 65° C. unter Verbreitung eines balsamischen Geruches; stärker erhitzt, brennt er mit stark rufsender Flamme. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll grüne Färbung, was auf einen Gehalt an Gerbstoff deutet. Der gepulverte Balsam wochenlang über Schwefelsäure getrocknet, behielt sein konstantes Gewicht.

Eine Rückstandsbestimmung (Holzrückstände, sowie sonstige Verunreinigungen) ergab 3 Proz. derselben.

2 kg fester Tolubalsam wurde, nachdem er vorher gröblich gepulvert worden war, mit Aether übergossen und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Nach 24stündigem Stehen wurde abfiltriert und der Rückstand nochmals mit Aether einen Tag stehen gelassen und abermals filtriert. Die ätherische Lösung reagierte sauer und war dunkelbraun gefärbt. Ich verfuhr nun nach der Methode, wie sie Kraut bei seiner Untersuchung des Perubalsams [1]) und später Busse bei der Untersuchung des Tolubalsams [2]) bereits angewandt hatte, durch welche eine eventuelle Zersetzung ausgeschlossen ist. Um etwa vorhandene Ester, Kohlenwasserstoffe und Aldehyde zu isolieren, schüttelte ich den in Aether gelösten, vom Rückstand abfiltrierten

---

[1]) Berl. Ber. 2, 180.
[2]) Berl. Ber. 9, 830.

Tolubalsam mit verdünnter 3prozentiger Natronlauge aus, wodurch das in dem Aether gelöste Harz in die Natronlauge überging. Hierzu wurden ganz beträchtliche Mengen derselben gebraucht. Ich machte dabei die merkwürdige Beobachtung, dafs die Flüssigkeit beim Ausschütteln zu einer gallertigen Masse erstarrte. Der Aether liefs sich von derselben nicht mehr trennen. Unter dem Mikroskop betrachtet, erwies sich die Gallerte nicht krystallinisch. Nach vielfachen Versuchen stellte es sich heraus, dafs die Konzentration der ätherischen Lösung, sowie das Mengenverhältnis der Natronlauge eine grofse Rolle hierbei spielte. Auch durfte nicht allzu lange geschüttelt werden. Es wurde absichtlich eine möglichst verdünnte Natronlauge verwendet, um einer eventuellen Verseifung der vorhandenen Ester möglichst vorzubeugen. Das Ausschütteln wurde solange fortgesetzt, bis der Aether nicht mehr sauer reagierte; die dunkelbraun gefärbte Lauge wurde abgelassen. Die ätherische, gelb gefärbte Lösung wurde mit destilliertem Wasser einige Male durchgeschüttelt, um jede Spur von Alkali zu entfernen.

Diese ätherische Flüssigkeit wurde nun, um auf in den Aether übergegangene Aldehyde zu prüfen, $^1/_4$ Stunde lang ununterbrochen mit 100,0 g einer gesättigten wässrigen Lösung von saurem schwefligsauren Natron tüchtig geschüttelt. Sobald sich die Flüssigkeiten geschieden hatten, wurde die wässrige Lauge abgelassen und der zurückbleibende Aether noch einmal mit 50,0 g Sulfitlauge anhaltend geschüttelt Behufs Zersetzung der eventuell gebildeten Aldehydverbindung wurden die vereinigten wässrigen Laugen mit 225,0 g kalter, verdünnter Schwefelsäure, hergestellt aus 3 Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure und 5 Volumteilen Wasser, versetzt. Sobald die Entwicklung von schwefliger Säure nachgelassen hatte, wurde zur vollständigen Vertreibung derselben auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete saure Lauge wurde dann in einem Scheidetrichter mehrere Male mit nicht zu wenig Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben bei möglichst niederer Temperatur hinterblieb kein Rückstand, Aldehyde waren somit nicht vorhanden.

Die nach dem Ausschütteln mit Sulfitlauge resultierende ätherische Flüssigkeit, die nach wiederholtem Behandeln mit Wasser vollständig neutral reagierte, wurde vorsichtig abdestilliert. Es hinterblieben

(Fortsetzung im Heft 8.)

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.



ARCHIV

DER

PHARMACIE



herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaction von

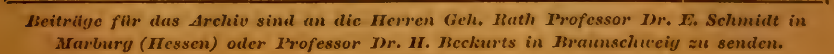
E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 232, Heft 8.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1894.



Beiträge für das Archiv sind an die Herren Geh. Rath Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 31. Dezember 1894.

INHALT.

Eingegangene Beiträge.

C. Böttinger, Ueber die Scharlachsäure, ein Derivat des Thioharnstoffes.

C. Böttinger, Zur Kenntnis der Glyoxylsäure.

B. Grützner, Ueber einen krystallisierbaren Bestandteil der Basanacantha spinosa.

(Geschlossen den 24. Dezember 1894.)

ca. 150,0 g einer dunkelbraun gefärbten, dicken, höchst angenehm aromatisch riechenden Flüssigkeit, welche sich in Wasser teilweise löste und schwach saure Reaktion zeigte. Die Ausbeute betrug also 7,5 Proz. dieser öligen Flüssigkeit.

Das so erhaltene Produkt wurde mit geglühtem Kaliumcarbonat entwässert und ein Teil davon, um etwa darin vorhandenes Styracin oder sonstige krystallinische Körper zu isolieren, einige Wochen strengster Kälte ausgesetzt. Es krystallisierte jedoch nichts aus.

Um einer Zersetzung vorzubeugen, wurden 20,0 g obiger Flüssigkeit der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Ich erhielt folgende Fraktionen:

I. Fraktion bis 150° C. farblos; nur einige Tropfen.
II. „ „ 245° C. schwach gelb gefärbt; ebenfalls wenige Tropfen.
III. „ 265—270° C. gelb gefärbt, sehr aromatisch riechend.
IV. „ 280—290° C. dunkelgelb gefärbt, sehr aromatisch riechend.

Das Destillat war im Verhältnis sehr gering, der weitaus gröfste Teil blieb im Fraktionierkolben als dunkelbraune, schwere Flüssigkeit zurück, welche stark brenzlich roch und nach dem Erkalten fest wurde. Für die erste und zweite Fraktion liefs sich kein Siedepunkt feststellen und schien es nur Wasser zu sein. Das Fraktionieren wiederholte ich einige Male mit frischen Mengen meiner öligen Flüssigkeit, um gröfsere Mengen der einzelnen Fraktionen zur Verfügung zu haben.

Bei keiner der ersten beiden Fraktionen konnte ich freien Benzylalkohol auffinden, welcher in der Litteratur öfters erwähnt wird und welchen auch Busse bei seiner Untersuchung in sehr geringer Menge vorzufinden glaubte. Wahrscheinlich rührte dieser von Busse gefundene Benzylalkohol von der Zersetzung des Zimmtsäure-Benzylesters her. Dieser freie Benzylalkohol hätte sich in diesen beiden ersten Fraktionen befinden müssen, doch erhielt ich weder mit Kaliumpermanganat die Benzaldehydreaktion, noch wurde die Flüssigkeit durch Chromsäure zu Benzoesäure oxydiert.

Die dritte Fraktion wurde nun mit ca. 10prozentiger Kalilauge am Rückflufskühler verseift und das resultierende Gemisch mit Aether behandelt. Um das Alkali zu entfernen, wurde die Aetherlösung mit Wasser ausgeschüttelt und der Aether abgedunstet. Es resultierte eine farblose Flüssigkeit, die beim Fraktionieren

bei 202° (unkorr.) überging. Mit Kaliumpermanganatlösung erhitzt, wurde sie zu Benzaldehyd (erkenntlich am charakteristischen Geruch) oxydiert. Infolge dieser Eigenschaften mufste also Benzylalkohol vorliegen.

Die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit liefs auf Zusatz von Schwefelsäure eine Säure fallen, welche nach dem Entfärben mit Tierkohle und Umkrystallisieren den Schmelzpunkt von 121° C. zeigte, also unzweifelhaft Benzoesäure war. Die Kaliumpermanganatreaktion fiel negativ aus, folglich war keine Zimmtsäure beigemischt.

Die vierte Fraktion, sowie der im Kolben zurückgebliebene theerartige Rückstand wurde ebenfalls mit verdünnter Kalilauge verseift und das Verseifungsprodukt mit Aether ausgeschüttelt. Eine zu starke Kalilauge mufste vermieden werden, da sonst zu heftiges Stofsen im Kolben auftrat. Der Aether hinterliefs nach dem Auswaschen und vorsichtigen Verdunsten auf dem Wasserbade eine fast farblose Flüssigkeit, welche einen Siedepunkt von 201° C. (unkorr.) hatte und mit Kaliumpermanganat erhitzt deutlichen Benzaldehydgeruch zeigte. Sie erwies sich demnach als Benzylalkohol.

Da alle Flüssigkeit bei 201° C. überging, so war die Anwesenheit von eventuell durch Verseifung von Styracin gebildetem Zimmtalkohol, welcher erst bei 250° C. siedet, ausgeschlossen.

Nach dem Absättigen mit Salzsäure der von der Aetherlösung getrennten, alkalischen, wässrigen Flüssigkeit fielen weisse Nadeln aus, welche die so charakteristische Benzaldehydreaktion gaben und nach dem Umkrystallisieren durch ihren Schmelzpunkt, von 133° C. als Zimmtsäure identifiziert wurden.

Da die Schmelzpunkte und Reaktionen mit der Untersuchung von Busse keine Differenzen ergab, hielt ich eine Elementaranalyse der gefundenen Säuren für unnötig.

Busse hatte bei seiner Untersuchung auch Zimmtsäure-Benzylester gefunden, doch zersetzte sich derselbe bei der Fraktionirung unter Abscheidung von Zimmtsäure, was darauf zurückzuführen ist, dafs dieser Ester sich nur im Vacuum unzersetzt destillieren läfst.

Um das Mengenverhältnis der beiden Ester im Tolubalsam zu bestimmen, machte ich folgenden Versuch, der eine ziemlich genaue Bestimmung der darin gebundenen Benzoesäure und Zimmtsäure er-

gab. 30,0 g der aromatischen, öligen Flüssigkeit wurde mit verdünnter, wässriger Kalilauge verseift. Obwohl mit alkoholischer Kalilauge die Verseifung schon bei geringerer Erwärmung sehr rasch eintritt, so wurde absichtlich nicht dieselbe angewendet, weil Benzylalkohol und Zimmtsäure leicht durch dieselbe zersetzt wird. Nach vollständiger Verseifung, welche ca. 3 Wochen in Anspruch nahm, da sehr vorsichtig infolge fortwährenden Stofsens erhitzt werden mufste, wurde, wie bereits oben erwähnt, das Verseifungsprodukt mit Aether ausgeschüttelt. Ich erhielt wie früher reinen Benzylalkohol als wasserhelle, dickliche, schwach riechende Flüssigkeit. Durch nochmaliges Fraktionieren wurde er vollständig gereinigt. Eine höher siedende Fraktion, wie Zimmtalkohol, wurde nicht bemerkt. Die Verbrennung der über Chlorcalcium entwässerten Flüssigkeit ergab:

0,1202 g Substanz lieferten 0,0840 g H_2O und 0,3430 g CO_2.

	Berechnet für $C_6H_5CH_2OH$	gefunden
C	77,7 Proz.	77,70 Proz.
H	7,4 „	7,73 „

Vorliegende Flüssigkeit erwies sich also als Benzylalkohol.

Die resultierende alkalische Lauge wurde mit Salzsäure übersättigt und die in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert. Dieselben wurden mit Tierkohle entfärbt, umkrystallisiert und getrocknet. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von ca. 100° C. (unkorr.). Um diese beiden Säuren von einander zu trennen, löste ich sie in absolutem Alkohol und leitete während zwei Stunden trocknes Salzsäuregas ein bis zur Sättigung. Das Reaktionsprodukt wurde erwärmt, bis die Salzsäure verjagt war, der äufserst angenehm riechende Rückstand wurde dann mit Aether aufgenommen und diese Aetherlösung mit schwacher Sodalösung geschüttelt, bis sie nicht mehr sauer reagierte. Nach dem Abdampfen des Aethers wurden die zurückbleibenden äufserst angenehm riechenden Aethylester der beiden Säuren über Chlorcalcium getrocknet und der Fraktionirung unterworfen. Der gröfste Teil ging beim Siedepunkt des Benzoesäureäthylesters, bei 213° C. über, der geringere Anteil bei 271° C., was auf den Zimmtsäureäthylester hinweist. Die so von einander getrennten Ester wurden mit Kalilauge verseift, die daraus resultierenden Säuren erwiesen sich als Benzoesäure vom Schmelzpunkt 121° C. und als Zimmtsäure vom

Schmelzpunkt 133° C. Auch im Perubalsam war von Trog[1]) eine grofse Menge Benzoesäure-Benzylester gefunden worden und nur eine geringe Spur Zimmtsäure-Benzylester. Durch die verschiedene Menge dieser beiden Ester unterscheidet sich der Tolubalsam vom Perubalsam; beide Ester kommen in nicht sehr beträchtlicher Menge in demselben vor.

Die Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Tolubalsam's gegenüber dem Storax und der Sumatra-Benzoë veranlafste mich, denselben auch auf den Zimmtsäurephenylpropylester zu untersuchen, da sowohl Miller[1]) im Storax, wie Lüdy[2]) in der Benzoë denselben gefunden hatten. Ich versuchte nun 30,0 g meiner ölartigen Flüssigkeit mit Wasserdämpfen zu destillieren. Durch stetiges Erwärmen des Destillationskolbens verhinderte ich eine allzugrofse Wasseransammlung. Nach ca. 14 tägiger Destillation war alles Oel mit dem Wasser übergegangen und im Kolben nichts Beachtenswertes zurückgeblieben; ein Beweis, dafs der gesuchte Ester nicht zugegen war.

Behufs Isolierung der im Tolubalsam vorhandenen flüchtigen Körper destillierte ich denselben mit Wasserdämpfen. 50,0 g gepulverten Tolubalsam brachte ich in einen mit Liebig'schen Kühler versehenen Kolben und leitete Wasserdämpfe durch. Der Tolubalsam schmolz hierdurch zu einem braunen Harzklumpen zusammen. Nach sechsstündigem Destillieren wurde das milchig trübe Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Es roch unverkennbar nach Styrol, doch konnten keine Oeltropfen bemerkt werden. Der krystallinische Rückstand vom Aether schied nach dem Lösen in heifsem Wasser beim Erkalten weifse Krystallnadeln aus, die nach dem Reinigen mit Tierkohle und Trocknen einen Schmelzpunkt von 95° — 105° C. (unkorr.) ergaben. Wahrscheinlich war es Zimmtsäure und Benzoesäure, da ein Gemisch derselben diesen Schmelzpunkt besitzt. Bei der Destillation mit Wassserdämpfen waren demnach Spuren von Styrol und ein Gemisch von Zimmtsäure und Benzoesäure übergegangen. Ersteres liefs sich allerdings nur durch seinen so charakteristischen Geruch nachweisen. Obwohl sich Styrol ohne Zweifel vorfand, so kann man jedoch nicht behaupten, dafs dieses im Tolubalsam

[1]) Archiv d. Pharm. 1894, Band 232, 1. Heft.
[1]) Miller, Annal. Chem. B. 188 p. 201.
[2]) Lüdy, Arch. Pharm. 1893.

präexistiere, da sich durch Destillation von Zimmtsäure mit Wasserdämpfen Styrol bildet. Infolge des Vorhandenseins der Zimmtsäure im Tolubalsam kann daher das Vorkommen des Styrol's in demselben auf diese Weise nicht bewiesen werden.

Vanillinnachweis.

Die wässerige Lauge, wie sie oben nach dem Ausschütteln der ätherischen Tolubalsamlösung mit Natronlauge resultierte, wurde behufs Verjagung des darin gelösten Aethers auf dem Dampfbade erwärmt und nach dem Erkalten mehrere Tage trocknes Kohlensäuregas eingeleitet, wodurch das Harz sich als gelbes Pulver ausschied. Dasselbe wurde abfiltriert. Ist, entsprechend der Angabe von E. Schmidt, im Tolubalsam Vanillin enthalten, so mufste es sich in dieser noch alkalisch reagierenden Lauge befinden. Da mir 8 Liter Lauge zur Verfügung standen, dampfte ich zunächst bis auf ein Liter ein, wodurch sich zimmtsaures und benzoesaures Natrium, sowie geringe Mengen Harz, welche noch darin gelöst waren, abschieden. Die konzentrierte Lauge wurde dann mit Salzsäure so lange versetzt, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagierte. Aus der heifsfiltrierten Lösung schied sich beim Erkalten ein Gemenge von viel Zimmtsäure und wenig Benzoesäure aus. Da noch freie Säuren in der Flüssigkeit enthalten waren, welche jedoch in der Kälte nicht ausfielen, wurde wieder alkalisch gemacht, eingedampft und mit Salzsäure ausgefällt. Dieses wurde solange fortgesetzt, bis sich nichts mehr ausschied. Besonders die Benzoesäure war schwer zu entfernen. Die resultierende Flüssigkeit wurde alsdann behufs Gewinnung des darin enthaltenen Vanillins wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, derselbe auf ein kleines Volum vorsichtig abdestilliert und die ätherische Lösung mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumbisulfit anhaltend geschüttelt.

Letztere wurde, analog wie oben beim Nachweis von Aldehyden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und wiederholt mit Aether behandelt. Der Aether hinterliefs nach vorsichtigem Verdunsten eine ölige, gelbbraun gefärbte Flüssigkeit, die zu büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisierte und intensiv nach Vanillin roch. Da das Vanillin immer etwas gelblich gefärbt war, versuchte ich dasselbe mit Tierkohle in wässeriger Lösung zu reinigen. Leider hatte

ich aber nur wenig Substanz zur Verfügung und erhielt es auf diese Weise nie vollständig weifs. Durch mehrmaliges, sehr langsames und vorsichtiges Sublimieren zwischen zwei Uhrgläsern erhielt ich dagegen das Vanillin in prachtvoll weifsen Büschelchen von Krystallnadeln. Durch die Farbenreaktionen mit Pyrogallol und Salzsäure, sowie mit Phloroglucin und Salzsäure, ferner durch den Schmelzpunkt von 79° C. (unkorr.) erwiefs es sich als Vanillin. Auch war sein charakteristischer Geruch ganz unverkennbar. Der Prozentgehalt an Vanillin betrug 0,05 Proz.

Auch der Perubalsam enthält eine fast gleiche Menge.

Freie Säuren des Tolubalsams.

Die nach obigem Verfahren erhaltenen freien Säuren krystallisierten nach dem Reinigen mit Tierkohle beim Erkalten in schönen, weifsen Krystallen aus. Dafs es in der That ein Gemisch von Zimmtsäure und Benzoesäure war, bewies der Schmelzpunkt, welcher bei ca. 95° — 100° C. (unkorr.) lag. Um diese beiden Säuren zu trennen, wurden sie in absolutem Alkohol gelöst und durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in ihre Aethylester übergeführt. Nach dem Fraktionieren und Verseifung der Ester resultierte einerseits Benzoesäure, die bei 121° C. schmolz, andrerseits die bei 133° C. schmelzende Zimmtsäure. Letztere löste sich leicht in Alkohol, Aether und heifsem Wasser und gab mit einer Lösung von Kaliumpermanganat übergossen beim Erwärmen einen intensiven Geruch nach Bittermandelöl. Die Säure zeigte also alle Eigenschaften der Zimmtsäure.

Im Perubalsam konnte von Trog keine Benzoesäure nachgewiesen werden.

Die über Schwefelsäure getrockneten Substanzen der Elementaranalyse unterzogen, lieferten nachstehende Resultate:

0,1178 g Substanz lieferte 0,0520 g H_2O und 0,2974 g CO_2

Berechnet: für $C_7H_6O_2$	Gefunden:
C 68,85 Proz.	68,85 Proz.
H 4,9 Proz.	4,90 Proz.

Die Zahlen stimmen auf die Formel der Benzoesäure.

0,1322 g Substanz gab 0,0690 g H_2O und 0,354 g CO_2

Berechnet für $C_9H_8O_2$	Gefunden
C 72,97 Proz.	72,99 Proz.
H 5,41 Proz.	5,7 Proz

Die durch Verseifung des Esters erhaltene, also im Harz frei vorkommende Säure erwies sich somit als Zimmtsäure.

Die quantitative Bestimmung der Gesamtmenge der freien Säuren ergab ca. 12—15 Proz. zum gröfsten Teile Zimmtsäure, wenig Benzoesäure.

Eine vorgenommene Prüfung auf Gegenwart von Paracumarsäure blieb erfolglos, indem sich das Gemisch der Rohkrystalle der freien Säuren vollständig in Chloroform löste.

Untersuchung des Harzes.

Das durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lauge sich ausscheidende Harz war gelb gefärbt und betrug die Ausbeute nach dem Trocknen 80 Proz. Durch längeres Auswaschen mit lauwarmem Wasser wurde es von jeder Spur noch etwa darin vorhandener freien Säure befreit. Getrocknet stellte es ein gelbes, sehr schwach, aber angenehm riechendes Pulver dar, welches sich in Alkohol, Alkalien, Eisessig, Aceton sehr leicht löst. In Chloroform und Aether ist es nur teilweise löslich, in Petroläther und Benzol gar nicht. Bei Luftzutritt verändert das gelbe Harz seine Farbe sehr leicht und färbt sich rosenrot. Auf Zusatz von Eisenchlorid nimmt die alkoholische Lösung grüne Farbe an. In heifsem Wasser ballt sich das Harz zu braunen, klebrigen Klumpen zusammen, welche sich kneten liefsen. Beim längeren Kochen mit Wasser nimmt dieses saure Reaktion an, obwohl es vorher vollständig neutral reagierte. In der Kälte schieden sich aus der wässerigen Lösung kleine Krystallnadeln ab. Es bewies dies, dafs eine Spaltung eingetreten sein mufste. Unter Berücksichtigung der auch bei anderen Harzen im pharmaceutischen Institut in Bern gemachten Erfahrungen vermutete ich, dafs ich es auch hier mit einem Harzester zu thun hatte.

Behufs Darstellung des Reinharzes wurde das ausgefällte und gut ausgewaschene Harz in Natronlauge gelöst und heifse Wasserdämpfe eingeleitet, schliefslich mit Salzsäure das Harz wieder gefällt. Aus der heifsfiltrierten Lösung schieden sich beim Erkalten reichlich Krystallnadeln ab, welche gesammelt wurden und sich später als ein Gemisch von Zimtsäure und Benzoesäure erwiesen. Obwohl jeden Tag das Harz mit Salzsäure ausgefällt, von den frei

gewordenen Säuren abfiltriert und mit frischer Natronlauge verseift wurde, so mufste dies Verfahren doch ca. 6—8 Wochen fortgesetzt werden, bis das Harz keine Benzaldehydreaktion mehr gab, also alle Zimmtsäure aus ihm entfernt war. Beim Absättigen mit Salzsäure schieden sich dann nach dem Erkalten keine Krystalle mehr aus. Das Harz, welches anfangs gelb gefärbt war, wurde immer dunkler und ballte sich zu kleinen Klümpchen zusammen, die in heifsem Wasser nicht mehr zusammenschmolzen, sondern spröde, sandig, pulverig wurden, ein Zeichen, dafs die Verseifung nach den gemachten Erfahrungen zu Ende war. Durch dieses anhaltende Behandeln mit Wasserdämpfen wurde also das Harz nach und nach völlig geruchlos und verseift. Die Filtrate und Waschwässer wurden zwecks Sammlung der an das Harz gebundenen Säuren aufbewahrt. Dieselben wurden später nach Zusatz von Alkali bis auf die Hälfte eingedampft und alsdann schwach angesäuert. Beim Erkalten schieden sich abermals Krystallnadeln ab, die mit den früher erhaltenen vereinigt wurden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heifsem Wasser gelang es unter Zuhilfenahme von Tierkohle, diese gelbgefärbten Krystalle ganz weifs zu erhalten. Sie zeigten nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 95—100° C. (unkorr.), ein Beweis, dafs ein Gemisch von Säuren vorlag. Mit Kaliumpermanganat erwärmt, gaben sie intensiven Bittermandelölgeruch.

Da ich neben Zimmtsäure die Benzoesäure vermutete, löste ich die Krystallisation behufs Trennung in absolutem Alkohol und führte sie durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Aethylester über. Bei der fraktionierten Destillation erhielt ich auch hier den bei 212° C. übergehenden Benzoesäure-Aethylester und den bei 271° C. übergehenden Zimmtsäure - Aethylester. Durch Verseifung dieser Ester resultierte wieder B e n z o e s ä u r e vom Schmelzpunkt 121° C. und Z i m t s ä u r e vom Schmelzpunkt 133° C.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab im ersteren Falle:

0,1378 g Substanz verbrannten zu 0,065 g H_2O und 0,3484 g CO_2,

	Berechnet für $C_7H_6O_2$	Gefunden
H	4,9 Proz.	5,2 Proz.
C	68,85 Proz.	68,94 Proz.

Die Zahlen stimmen auf die Formel der Benzoesäure.

0,1088 g Substanz ergaben 0,0554 g H_2O und 0,2910 g CO_2.

Berechnet für $C_9H_8O_2$		Gefunden
C	72,9 Proz.	72,9 Proz.
H	5,4 „	5,6 „

Die zweite Säure war also Zimmtsäure. Letztere Säure war bedeutend vorherrschend, im Gegensatz zu der nur in geringer Menge anwesenden Benzoesäure.

Die durch Spaltung des Harzesters erhaltenen Säuren erwiesen sich demnach als Zimmtsäure und Benzoesäure. Da durch obige Verseifung das Aussehen und die Eigenschaften des Harzes sich vollständig geändert hatten, so glaubte ich es auch hier, wie bei der Benzoe und dem Perubalsam, mit einem Harzalkohol zu thun zu haben, welchen Harzalkoholen Tschirch[1]) den Namen Resinole gegeben hat.

Nachdem nun der Tolubalsam von Estern, Aldehyden und Säuren befreit war und nachdem wochenlang heifse Wasserdämpfe durchgeleitet worden waren, erwies er sich als ein dunkelbraunes, völlig geruch- und geschmackloses Pulver. Um zu untersuchen, ob der so erhaltene Alkohol ein Gemisch von zwei Alkoholen sei, führte ich die Lüdy'schen Benzoresinol- und Resinotannolreaktionen aus, indem ich das Harz in verdünnter Kalilauge löste und zu der klar filtrierten, braun gefärbten Lösung konzentrierte Kalilauge zusetzte, wodurch ein amorpher Niederschlag ausfallen soll, der beim längeren Kochen krystallinisch wird. Die Reaktion fiel jedoch negativ aus; wohl aber trat die Resinotannolreaktion ein, indem Resinotannol in alkoholischer Lösung durch alkoholische Kalilauge als amorpher, dunkelbrauner Niederschlag, Resinotannolkalium, ausgefällt wird. An der Luft färbt sich dieses unter Wasseraufnahme bald dunkler und zersetzt sich unter Rückbildung von Resinotannol. Man kann den Harzalkohol des Tolubalsams Toluresinotannol nennen.

Der Harzalkohol.

Toluresinotannol.

Eine vorgenommene quantitative Aschenanalyse ergab, dafs mein Harzalkohol mit 0,6 Proz. Calcium verunreinigt war. Um ihn nun

[1]) Tschirch, Pringsheim's Jahresb. B. XXV, H. 3.

analysenrein zu erhalten, löste ich Toluresinotannol in Ammoniak, filtrierte und fällte es mit salzsäurehaltigem Wasser wieder aus. Nachdem durch ungefähr zehnmaliges Auflösen und Fällen dieser Körper gereinigt war, wurde der Niederschlag abfiltriert und solange mit Wasser ausgewaschen, bis alle Säure entfernt war. Obwohl ich behufs Reinigung noch andere Proben ausführte, konnte ich doch keine schnellere erzielen, sodafs ich mich auf die angegebene etwas langwierige Methode beschränken mufste, welche aber am leichtesten noch einen aschefreien Körper zu erhalten gestattete. Nun wurde derselbe bei 100° getrocknet und zunächst auf sein allgemeines Verhalten geprüft. Seine Eigenschaften sind folgende: Ein dunkelbraunes, geschmack- und geruchloses, neutral reagierendes Pulver. In Ammoniak, Aceton, Eisessig, Alkalicarbonaten löst es sich leicht mit brauner Farbe auf, schwerer löslich ist es in konzentriertem Alkohol, etwas leichter in mit wenig Wasser verdünntem Alkohol. Aus seiner Lösung in Aceton und Eisessig fällt es beim Verdünnen mit Wasser als hellbrauner Niederschlag wieder aus. Ferner löst es sich in konzentrierter und verdünnter Kalilauge, aus welcher letzteren Lösung es sich auf Zusatz von konzentriertem Kali nicht ausscheidet. Von Chloroform, Benzol, Toluol, Aether und Schwefelkohlenstoff werden nur Spuren aufgenommen; in Essigäther ist es nur teilweise löslich. In heifsem Wasser sinkt es zu Boden und schmilzt beim Kochen nicht mehr zusammen, hat also vollständig den Harzcharakter verloren. Wird eine alkoholische Lösung in der Kälte mit alkoholischem Kali versetzt, so fällt aus der konzentrierten Lösung ein amorpher, dunkelbrauner Niederschlag von Resinotannolkalium aus, welcher leicht löslich ist in Wasser. Aus keinem seiner Lösungsmittel; Eisessig, Aceton, Alkohol konnte Toluresinotannol krystallisiert erhalten werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tief kirschroter Farbe, was, wie wir später sehen werden, auf einer Sulfonierung beruht. Auf Zusatz von Wasser fällt es beim Erwärmen in Form weinroter Flocken wieder aus. Diese Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wurde auf ihr spektralanalytisches Verhalten untersucht, und zwar nach der von Tschirch [1]) angegebenen Methode und mit dem dort beschriebenen Apparate. Bei

---

[1]) Tschirch, Archiv d. Pharm. 1884, S. 136.

einer Schichtendicke von 20 mm zeigt sich ein undeutlich begrenztes Band etwa zwischen $\lambda = 480\ \mu$ und $550\ \mu$; Blau und Violett wurden durchgelassen. Bei steigender Schichtendicke wird das Band dunkler und etwas schärfer begrenzt; bei einer Schichtendicke von 35 mm ist die Lösung im durchfallenden Lichte lebhaft rot mit einem Stich ins Bläuliche und liegt das nunmehr dunkle Band zwischen $\lambda = 490$ und $550\ \mu$. Auch jetzt wird noch Violett durchgelassen. Wird die Schichtendicke auf 45 mm gesteigert, so rückt das Band bis $\lambda = 560\ \mu$ vor und gleichzeitig wird Blau und Violett fast vollständig ausgelöscht, so dafs man fast nur noch eine Endabsorption wahrnehmen kann. Bei weiterer Steigerung der Schichtendicke erscheint die Lösung im auffallenden Lichte tiefrot, Blau und Violett sind fast vollständig absorbiert und die Endabsorption mit dem Bande verschmolzen, welches nunmehr ungefähr bis $\lambda = 570\ \mu$ reicht. Ganz dicke Schichten lassen nur Rot zwischen $\lambda = 700$ und $630\ \mu$ durch.

Durch konz. Salpetersäure wird Tuloresinotannol zu einer gelben Flüssigkeit gelöst. Mit konz. Salzsäure färbt es sich tiefschwarz; eine gleiche Reaktion zeigen die Eichenphlobaphene[1]). Seine Gerbstoffnatur wird ferner durch folgende Reaktionen noch charakterisiert. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunschwarz, durch Kaliumbichromat rotbraun und durch Bleiacetat hellbraun gefällt. Eine Lösung in verdünntem Alkohol wird auf Zusatz von verdünnter Leimlösung ebenfalls gefällt; dieser Niederschlag erwies sich viel voluminöser, als der aus einer Leimlösung nur durch verdünnten Alkohol allein erhaltene. Zwecks einer Schmelzpunktbestimmung erhitzt, färbte es sich bei ca. 200° C. dunkler und sinterte zusammen, indem es sich vollständig zersetzte; ein eigentliches Schmelzen konnte nicht beobachtet werden. Dieselbe Eigenschaft weisen auch die Gerbstoffe auf. Durch Erhitzen mit metallischem Natrium und Nachweis des entstandenen Cyanmetalls durch Lösen der Schmelze in Wasser, Zugabe von Alkali, einiger Tropfen Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung, Aufkochen und Uebersättigen mit Salzsäure (Bildung von Berliner Blau) konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden.

---

[1]) Böttinger Annal. Chem. 202. 278.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode konnte nicht ausgeführt werden, da sich Toluresinotannol sowohl in Eisessig mit dunkelbrauner, als in geschmolzenem Phenol mit tiefrotbrauner Farbe löst, wodurch eine genaue Beobachtung des Erstarrungspunktes ausgeschlossen war, andererseits ich auch nicht festzustellen vermochte, ob durch die Lösung eine Veränderung des Toluresinotannols eingetreten sei.

Oben erhaltenes, durch vielfaches Fällen gereinigtes Produkt hinterliefs, auf Platinblech geglüht, keinen Rückstand mehr. Die Elementaranalysen im Sauerstoffstrom ausgeführt ergaben folgende Resultate:

I. 0,1450 g Substanz über Schwefelsäure getrocknet ergaben 0,360 g CO_2 und 0,074 g H_2O.

II. 0,1120 g derselben Substanz gaben 0,2780 g CO_2 und 0,06 g H_2O.

III. 0,1630 g Substanz bei 100° C. getrocknet, gaben 0,402 g CO_2 und 0,086 g H_2O.

IV. 0,1170 g Substanz bei 100° C. getrocknet, gaben 0,2890 g CO_2 und 0,064 g H_2O.

V. 0,1792 g derselben Substanz gaben 0,4451 g CO_2 und 0,095 g H_2O.

VI. 0,1330 g Substanz bei 110° C. getrocknet, gaben 0,3301 g CO_2 und 0,0724 g H_2O.

VII. 0,1095 g derselben Substanz gaben 0,2724 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.

VIII. 0,1070 g derselben Substanz gaben 0,2660 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.

IX. 0,1096 g Substanz bei 120° C. getrocknet, gaben 0,270 g CO_2 und 0,0613 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C =	67,65	67,67	67,25	67,35	67,65	67,66	67,76	67,75	67,18
H =	5,65	5,89	5,85	6,06	5,94	6,01	5,92	5,79	6,20

Berechnet für: $C_{17}H_{18}O_5$

C = 67,54

H = 5,96

Aus diesen Prozentzahlen wurde für das Toluresinotannol die Formel $C_{17}H_{18}O_5$ berechnet.

Vergleicht man diese Formel mit der Formel des Peruresinotannols, welche nach den Untersuchungen von Trog[1]) $C_{18}H_{20}O_5$ ist, so ergiebt sich, dafs das Peruresinotannol nicht identisch mit dem Toluresinotannol, wohl aber ein Homologes desselben ist, indem es sich durch ein Mehr von CH_2 von demselben unterscheidet.

[1]) Archiv d. Pharm. 232. Bd., 1. Heft. 1894. p. 84.

Wenn es erlaubt ist, aus dieser Thatsache Schlüsse auf die Verwandtschaft der Balsam liefernden Bäume zu ziehen, so sollte man meinen, dafs der Perubalsambaum mit dem Tolubalsambaum identisch nicht sein könne, da eine Differenz in der Gewinnungsweise eine Differenz in der Zusammensetzung der Harzalkohole nicht zu erklären vermag.

Destillationen mit Zinkstaub.

Mit dem vierfachen Gewicht Zinkstaub im Verbrennungsrohr destilliert, lieferte das Toluresinotannol eine geringe Ausbeute einer braunen, bei durchscheinendem Lichte rotviolett schimmernden dicklichen Flüssigkeit, welche stark nach Kreosot und Phenol roch. Nach vielfachen Versuchen erwies sich obiges Verhältnis 1+4 als das ergiebigste. Fast gleich war die Ausbeute bei Zinkstaubdestillationen im Wasserstoffstrome, welche ebenfalls mit dem Harzalkohol vorgenommen wurden. Das von 65 Destillationen resultierende Oel, welches ca. 50,0 g betrug, wurde behufs Bindung der Phenole und Kresole mit Natronlauge versetzt und mit Aether so lange ausgeschüttelt, bis derselbe sich nicht mehr färbte. Die ätherische Lösung zeigte starke Fluorescenz. Nach Abdunsten des Aethers hinterblieb eine dunkelbraune Flüssigkeit von brenzlichem Geruch. Behufs Krystallisation wurde sie längere Zeit in der Kälte sich selbst überlassen.

Die alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert und mit Aether ebenfalls ausgeschüttelt. Letzterer wurde abdestilliert und der Rückstand einige Wochen der Kälte ausgesetzt. Leider konnte keine Krystallausscheidung nach dieser Zeit beobachtet werden. Wie eine vorläufige Untersuchung ergab, konnte die restierende dicke Schmiere als ein Körper phenol- oder kresolartiger Natur erkannt werden. Mit Wasser ausgekocht und filtriert wurde auf Zusatz von Bromwasser ein reichlicher, flockiger Niederschlag, jedenfalls von Tribromphenol: $C_6 H_2 Br_3 . OH$ erhalten; bei Anwendung von überschüssigem Brom wurde neben Tribromphenol auch Tribromphenolbrom $C_6 H_2 Br_3 . OBr$ gebildet. Beide Niederschläge wurden nicht näher charakterisiert. Mit Eisenchlorid versetzt, gab die wässerige, rotgefärbte Lösung eine graugrüne Färbung, was auf Kreosot schliefsen liefs.

Da sich nach Wochen aus dem die Kohlenwasserstoffe enthaltenden Aetherrückstand nichts abgeschieden hatte, wurde derselbe der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Fraktion	Temperatur	Beschaffenheit
I. Fraktion von	175—190° C.	hellgelbes, nach Naphtalin riechendes Oel.
II. „ „	190—220° C.	Je höher der Siedepunkt, desto dunkler gefärbt, voraussichtlich Vermischung von Fraktion 1 und 5, da ja auch kein konstanter Siedepunkt beobachtet werden konnte.
III. „ „	225—255° C.	
IV. „ „	255—270° C.	
V. „ „	270—285° C.	dickflüssiges braunes Oel.

Die Fraktionen, welche fast ein und denselben Geruch aufwiesen und deren Ausbeute eine nur geringe war, wurden nun der Kälte ausgesetzt. Nach Verlauf von etwa einem Monat hatte sich aus Fraktion 5 eine krystallinische Masse ausgeschieden, welche sich jedoch nur sehr schwer von der öligen Flüssigkeit der geringen Menge wegen trennen liefs. Sie wurde mit Filtrierpapier abgeprefst und getrocknet. Zu einer weiteren Reinigung waren die Krystalle nicht ausreichend. Ihr Schmelzpunkt lag bei ca. 85° C. (unkorr.). Dieselben wiesen einen deutlichen Geruch nach Naphtalin auf; auch liefs ja die Nähe des Schmelzpunktes auf die Anwesenheit des Napthalins, welches bei 79,2° C. schmilzt, schliefsen und trug jedenfalls die Verunreinigung der Krystalle dazu bei, dafs der Schmelzpunkt nicht stimmte. Konzentrierte Salpetersäure wirkte auf die einzelnen Fraktionen sehr energisch ein. Bei den zuerst übergegangenen Anteilen war die Reaktion am heftigsten und konnte ein unverkennbar aromatischer Geruch konstatiert werden.

Aus dem beschriebenen Versuch geht somit hervor, dafs die Reduktionsprodukte beim Tolubalsam aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Es ist namentlich von Interesse und glaube ich bestimmt zur Annahme Veranlassung zu haben, dafs das Toluresinotannol bei der Reduktion Kohlenwasserstoffe der Naphtalinreihe (Naphtalin) liefert.

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Toluresinotannol.

Toluresinotannol wurde mit 30 proz. Salpetersäure unter häufigem Umschütteln bei mäfsiger Wärme behandelt. Unter Entwicklung von Stickstoffoxyden löste es sich mit dunkelgelber Farbe. In

Wasser gegossen fielen gelbe Flocken aus, welche jedoch beim Erwärmen sich wieder vollständig lösten. Die filtrierte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand von neuem mit Wasser versetzt und eingedampft und dieses so lange wiederholt, bis alle freie Salpetersäure sich verflüchtigt hatte. In Wasser aufgenommen, schieden sich beim Erkalten weifse lange Krystalle aus, welche von der Mutterlauge getrennt wurden und in Wasser gelöst nach dem Ansäurern mit Essigsäure mit Chlorcalcium den charakteristischen weifsen Niederschlag von Calciumoxalat gaben, sich somit als Oxalsäure erwiesen. Auch die übrigen Reaktionen stimmten auf Oxalsäure.

Die Mutterlauge liefs durch ihre intensive gelbe Farbe auf Pikrinsäure schliefsen. Wolle und Seide wurden durch die Lösung dauernd gelb gefärbt; sie zeigte saure Reaktion und stark bitteren Geschmack. Zum Sieden erhitzt, entstand, mit einer heifsen, konzentrierten Lösung von Cyankalium versetzt, zunächst eine dunkelrote Färbung unter Bildung von Isopurpursäure; beim Erkalten schieden sich braunrote, metallisch glänzende Schuppen des Kalisalzes der im freien Zustande nicht bekannten Isopurpursäure ab. Auf Zusatz von Kalilauge fielen in der konzentrierten gelben Lösung glänzende Blättchen aus, die sich als pikrinsaures Kali erwiesen. Durch angeführte Reaktionen charakterisierte sich die in der Mutterlauge enthaltene gelbe Substanz genügend als Pikrinsäure.

Bei Anwendung einer verdünnten Salpetersäure war die Reaktion eine weniger energische und Oxalsäure wurde dabei nicht gebildet, sondern nur Pikrinsäure, welche die üblichen Reaktionen gab.

Aus eben Angeführtem ist somit mit Sicherheit nachgewiesen, dafs Toluresinotannol durch konzentrierte Salpetersäure in Oxalsäure und Pikrinsäure, durch verdünnte glatt in Pikrinsäure übergeführt wird.

Ein gleiches Verhalten zeigt Peruresinotannol Salpetersäure gegenüber.

Verhalten von Toluresinotannol gegen Brom.

In eine Lösung von Toluresinotannol in Essigsäure, der einige Tropfen Wasser zugefügt waren, wurde Brom tropfenweise eingetragen, wodurch sich das Gemisch unter Entwicklung von Brom-

wasserstoff stark erwärmte. Ich erwärmte nun solange, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte und dampfte auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit heifsem Alkohol aufgenommen und die Lösung in Wasser gegossen. Es resultierte ein rotbrauner, amorpher Rückstand, welcher abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. In Alkohol und Essigsäure ist er leicht löslich, nur teilweise in Aceton, Alkali, Aether und Chloroform. Krystallisiert konnte er nicht erhalten werden. Nach dem Glühen mit Kalk konnte durch Silbernitrat ein starker Gehalt an Brom nachgewiesen werden. Die quantitativen Bestimmungen ergaben Produkte von konstantem Bromgehalt.

Toluresinotannolkaliumverbindung.

Um die Kaliumverbindung des Toluresinotannols analysenrein darzustellen, löste ich dasselbe in möglichst wenig absolutem Alkohol und versetzte die filtrierte Lösung mit frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge. Die ausgeschiedene amorphe, graubraune Kaliumverbindung wurde abfiltriert und möglichst bei Luftabschluss solange mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis derselbe farblos abflofs und nicht mehr alkalisch reagierte. Der Niederschlag wurde dann bei sehr gelinder Wärme getrocknet, wobei er sich etwas dunkler färbte.

Diese Kaliumverbindung ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser leicht löslich; schon beim Trocknen und längeren Aufbewahren zersetzt sie sich in freies Toluresinotannol. Verdünnte Säuren fällen aus der wässrigen Lösung den Harzalkohol wieder. Auf Platinblech erhitzt, bläht sie sich auf und verkohlt. Gleiche Eigenschaften zeigt die Peruresinotannolkaliumverbindung.

Um das Kalium zu bestimmen, wurde frisch bereitete und rasch getrocknete Substanz in einer Platinschale sorgfältig verascht, durch Zusatz von reinem Ammonsulfat in Kaliumsulfat übergeführt und als solches gewogen.

I. 0,3310 g Substanz bis zum konstanten Gewicht getrocknet, ergaben 0,085 g K_2SO_4.

II. 0,444 g derselben Substanz ergaben 0,113 g K_2SO_4.

III. 0,353 g Substanz einer anderen Probe ergaben 0,088 g K_2SO_4.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{17}H_{17}O_5K$
	I.	II.	III.	
K =	11,51 Proz.	11,4 Proz.	11,17 Proz.	11,47 Proz.

Die Menge des gefundenen Kaliums stimmt auf eine Monokaliumverbindung.

Um den Wassergehalt zu bestimmen erhitzte ich Toluresinotannolkalium im Trockenschrank auf 100° C. Bei höherer Temperatur konnte keine weitere Gewichtsabnahme konstatiert werden, wodurch ausgeschlossen ist, dafs H_2O in der Verbindung enthalten ist. Somit kommt dem Toluresinotannolkalium die Formel

$$C_{17}H_{17}O_5K \text{ zu.}$$

Eine Wasserabspaltung durch Destillation des Harzalkohols mit Phosphorpentoxyd und Kaliumbisulfat konnte nicht herbeigeführt werden. In beiden Fällen betrug die Ausbeute nur wenige Tropfen. Ebenso verlief die trockne Destillation negativ. Es resultierte nur eine geringe Spur einer dunkelbraunen, schweren Flüssigkeit, welche stark nach Holzessig roch. Toluolgeruch konnte nicht wahrgenommen werden und mufs daher das bei der Destillation des Rohharzes auftretende Toluol[1]) auf die Anwesenheit der übrigen Bestandteile des Tolubalsam's zurückgeführt werden.

Oxydationsversuch des Toluresinotannols.

Die Verwendbarkeit des Kaliumpermanganats in neutralen, sauren und alkalischen Flüssigkeiten, sowie seine Eigenschaft sich bei der Oxydation zu enttärben und dadurch den Endpunkt seiner Wirksamkeit meist sehr leicht erkennen zu lassen, veranlafste mich, es anzuwenden. Toluresinotannol wurde zu diesem Zweck in verdünnter Kalilauge gelöst und von Zeit zu Zeit Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Der braune Rückstand wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Weder dem Niederschlag noch dem Filtrat konnte durch Alkohol, Aether, Chloroform irgend etwas entzogen werden.

Einen weiteren Oxydationsversuch stellte ich mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure an. Das zu oxydierende Toluresinotannol wurde in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure versetzt. Der schwarz gefärbte Niederschlag wurde abfiltriert und gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen resultierte ein schwarzes, amorphes, sehr elektrisches Pulver, welches

---

[1]) Ueber das Toluol vergleiche Flückiger, Pharmakognosie III. Auflage 1891, p. 148.

auch in seinem Verhalten ganz andere Eigenschaften aufwies, ein Beweis, dafs eine Veränderung mit ihm vorgegangen war. Es ist fast unlöslich geworden und konnte nicht aschefrei erhalten werden.

Nachweis von Methoxyl.

Um der Konstitution des Toluresinotannols etwas näher zu treten, stellte ich Versuche an, ob eventuell Methoxylgruppen drin vorhanden seien. Hierzu benutzte ich das Verfahren zum quantitativen Nachweis von Methoxyl von S. Zeisel[1]). Die Reaktion verlief sehr leicht und nahm nur kurze Zeit in Anspruch. Das entstandene Jodmethyl wurde in alkoholische Silbernitratlösung eingeleitet, um so eine äquivalente Fällung von Jodsilber zu erhalten. Das Gewicht des Jodsilbers ist dann das Mafs für die Menge des entstandenen Methyljodids und, da dieses durch die Jodwasserstoffsäure nur aus den vorhandenen Methoxylen gebildet werden kann, auch das Mafs für den Methoxylgehalt der zu untersuchenden Substanz.

Das erhaltene Jodsilber wurde in der üblichen Weise zur Wägung gebracht. Folgendes sind die Resultate:

I.	0,3696 g Toluresinotannol	lieferten	0,3524 Jodsilber.
II.	0,410 g „	„	0,3890 „
III.	0,2686 g „	„	0,2540 „

Berechnet für: $C_{16}H_{15}O_4 . OCH_3$	Gefunden:		
	I.	II.	III.
31 OCH_3	37,8	37,7	37,55

Eine Methoxylgruppe verlangt 31, zwei würden 62 verlangen. Wenn ich wagen darf, aus diesen Zahlen Schlüsse zu ziehen, so würden die gefundenen Zahlen auf die Anwesenheit einer Methoxylgruppe schliefsen lassen, und würde demnach dem Toluresinotannol zunächst die Formel $C_{16}H_{15}O_4 . OCH_3$ zu geben sein.

Acetylierung des Toluresinotannols.

Da ich vermutete, dafs das Toluresinotannol ein alkoholartiger Körper sei, versuchte ich zunächst die Acetylierung. Feingepulvertes Toluresinotannol wurde im Rohr mit Essigsäureanhydrid 48 Stunden

[1]) Monatshefte für Chem. 1885, Band VI, p. 989.

lang auf 150° C. erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war ein geringer Druck bemerkbar. Das Reaktionsprodukt, welches seine Farbe nicht geändert hatte, wurde in Alkohol gegossen, wodurch ein gelber Niederschlag ausfiel. Die überstehende Flüssigkeit war bräunlich gefärbt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und solange mit Alkohol ausgewaschen, bis keine Essigsäure mehr im Filtrat vorhanden war.

Das Acetylderivat stellte ein ockergelbes, stark elektrisches Pulver dar, das durch Verseifung einerseits Essigsäure lieferte, welche durch die gewöhnlichen Reaktionen (Kakodylreaktion, Essigätherreaktion) nachgewiesen wurde, andrerseits das ursprüngliche Toluresinotannol. Es ist unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, nur teilweise löslich in Benzol und Toluol, leicht löslich dagegen in Aceton, Chloroform, Eisessig, heifser Natronlauge und Essigäther. Aus keinem dieser Lösungsmittel konnte es krystallisiert erhalten werden. Mit konz. Salzsäure giebt es die schwarze Färbung wie das Toluresinotannol nicht, d. h. die Gerbstoffnatur des Toluresinotannols ist durch den Eintritt der Acetylgruppe maskiert. Auf Zusatz von Eisenchlorid giebt seine Lösung ebenfalls keine Reaktion. In seinen Eigenschaften stimmt es mit dem Acetylderivat des Peruresinotannols vollständig überein.

Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers, im Sauerstoffstrome ausgeführt, lieferte folgendes Ergebnis:

I. 0,1650 g Substanz ergaben 0,40 g CO_2 und 0,0876 g H_2O
II. 0,120 g „ „ 0,291 g „ „ 0,007 g „

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_{17}H_{17}O_5CH_3CO$	I.	II
C = 66,27 Proz.	66,11 Proz.	66,13 Proz.
H = 5,81 Proz.	5,87 Proz.	5,83 Proz.

Die analysierte Substanz stimmt auf Monoacetyl-Toluresinotannol $C_{17}H_{17}O_5CH_3CO$.

Benzoylierung des Toluresinotannols.

Behufs weiteren Nachweises, dafs das Toluresinotannol durch das Vorhandensein von Hydroxyl ein Alkohol ist, wandte ich die auf Bildung von Benzoesäureester beruhende Reaktion an. Ich löste zu diesem Zweck dasselbe in verdünnter Natronlauge und durchschüttelte die Lösung einige Minuten in der Kälte kräftig mit

Benzoylchlorid. Es durfte nur ein kleiner Ueberschufs von diesem vorhanden sein. Das Ausscheiden von festem Benzoat deutete schon auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe. Die Reaktion verlief sehr stürmisch, unter starker Erwärmung schied sich eine gelbe, schmierige Masse ab; die überstehende Schicht war fast farblos. Nach der Filtration wurde der Niederschlag mit Alkohol, dann Wasser ausgewaschen, um es von Benzoylchlorid zu befreien und aschenfrei zu erhalten. Um eine Zersetzung durch zu starkes Trocknen zu vermeiden, denn schon bei 50° C. zersetzt es sich unter Abspaltung freier Säure, wurde dasselbe im Exsikkator getrocknet und dann auf seine allgemeinen Eigenschaften geprüft.

Das Benzoylderivat stellt ein gelbbraunes, sehr leichtes Pulver dar, welches sich in seinen Löslichkeitsverhältnissen vom reinen Harzalkohol sehr unterscheidet. Im Gegensatz zu demselben ist es in kaltem, wie heifsem Alkohol unlöslich geworden, ebenfalls in kalter Natronlauge, Ammoniak und Aether. In heifser Natronlauge Chloroform, Aceton und Eisessig löst es sich mit brauner Farbe. Mit konz. Salzsäure zeigt es ebenfalls nicht die schwarze Färbung, wie das Toluresinotannol, d. h. die Gerbstoffnatur wird auch durch den Eintritt der Benzoylgruppe maskiert. Alle Versuche, den Körper krystallinisch zu erhalten, schlugen, wie bei der Acetylverbindung, fehl. Am Rückflufskühler mit Kalilauge verseift, wurde Toluresinotannol und Benzoesäure vom Schmelzpunkt 121° C. erhalten, ein Beweis, dafs Benzoesäure in's Molekül eingetreten ist. Auch dieses Derivat hat dieselben Eigenschaften wie das entsprechende des Peruresinotannols.

Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

I. 0,1246 g Substanz ergaben 0,3246 g CO_2 und 0,0632 g H_2O
II. 0,1364 g „ „ 0,3554 g „ „ 0,067 g „

Berechnet für die Formel:		Gefunden:	
$C_{17}H_{17}O_5C_6H_5CO$		I.	II.
C =	70,93 Proz.	71,02 Proz.	71,04 Proz.
H =	5,41 Proz.	5,63 Proz.	5,42 Proz.

Auch diese Zahlen stimmen auf eine Monobenzoylverbindung von der Formel $C_{17}H_{17}O_5C_6H_5CO$.

Cinnamylderivat.

Behufs Cinnamylierung mufste ich mir erst Cinnamylchlorid darstellen. Durch Einwirkung gleicher Moleküle Zimmtsäure und Phosphorpentachlorid und nachheriges Abdestillieren des Phosphoroxychlorids auf dem Wasserbade im Vakuum wurde ein bräunlich gefärbtes Oel erhalten, das sich bei stark vermindertem Druck gröfstenteils unzersetzt überdestillieren liefs und in der Vorlage sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Toluresinotannol wurde nun in 15proz. Natronlauge gelöst und die Lösung mit Cinnamylchlorid versetzt. Ein Ueberschufs hiervon mufste vermieden werden, da sonst unverändertes Toluresinotannol mit ausfallen würde. Es resultierte ein graubraunes Pulver, welches in der Farbe ganz verschieden war von dem ursprünglichen Harz. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, leichter in heifsem, teilweise in Aether, Natronlauge, Ammoniak, Toluol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich dagegen in Aceton, Chloroform, Essigäther und Eisessig. Mit konz. Salzsäure giebt es, analog dem Acetyl- und Benzoylderivat, keine Schwarzfärbung. Durch Verseifung erhielt ich wieder die beiden Komponenten Toluresinotannol und Zimmtsäure vom Schmelzpunkt 133° C. Leider konnte das Produkt nicht aschefrei erhalten werden, nahm auch während der Reinigung eine andere Farbe an, ein Beweis, dafs eine Zersetzung eingetreten sein mufste. Mit dem Derivat des Peruresinotannols stimmte es sowohl in seinen Löslichkeitsverhältnissen, sowie sonstigen Eigenschaften nicht völlig überein.

Durch die Einführung einer Acetyl-, Benzoyl- und Cinnamylgruppe ist mit Sicherheit erwiesen, dafs das Toluresinotannol eine Hydroxylgruppe enthält und infolgedessen auch Alkoholnatur hat. Die Esternatur des Rohharzes wäre auch bewiesen, denn durch Verseifung wird der Tolubalsam in seinen Alkohol Toluresinotannol und in Zimmtsäure neben Benzoesäure gespalten.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Toluresinotannol wurde in Alkohol gelöst und mit der doppelten Menge salzsauren Hydroxylamins am Rückflufskühler nach Zugabe von etwas Natronlauge einige Stunden erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt in Wasser ausgegossen, der hellbraune Nieder-

schlag auf dem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei gelinder Wärme stellte er ein gelbes Pulver dar, das mit metallischem Natrium geglüht, keine Stickstoffreaktion gab. Es hatte also eine Oximbildung nicht stattgefunden.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

In verdünntem Alkohol gelöstes Toluresinotannol wurde mit salzsaurem Phenylhydrazin unter Zufügung von Natriumacetat in der Wärme behandelt. Der Kolbeninhalt wurde in Wasser gegossen, wodurch ein rotbrauner Körper ausfiel, welcher jedoch ebenfalls keinen Stickstoffgehalt nachweisen liefs.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Toluresinotannol.

120,0 g Kalihydrat wurden in einer Nickelschale unter Zugabe einer Kleinigkeit Wasser geschmolzen. In diese Lösung wurde nach und nach in kleinen Portionen 30,0 g Toluresinotannol unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln eingetragen, wodurch das Gemisch sich anfangs stark aufblähte und bald eine dunklere Färbung annahm. Es wurde nun so lange weiter erhitzt, bis alles gleichmäfsig verteilt war und dann die Schmelze einige Zeit im ruhigen Flusse erhalten. Nach dem Erkalten wurde dieselbe in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich eine schwarze, schmierige Masse abschied. Das klare, braungefärbte Filtrat besafs einen unangenehmen fäkalartigen Geruch. Behufs Gewinnung etwa vorhandener Fettsäuren wurde ein Teil der Lösung auf dem Sandbade destilliert. Das resultierende farblose, schwach sauer reagierende, stinkende Destillat wurde mit Soda neutralisiert und eingedampft. Nach dem Ansäuern desselben mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether hinterliefs derselbe nach dem Abdunsten eine rotbraune Flüssigkeit, welche stark nach Essigsäure roch. Beim Erwärmen mit Alkohol und demselben Volumen konz. Schwefelsäure trat deutlicher Geruch nach Essigäther auf und erwies sich somit gefundene Säure als Essigsäure. Neben dem Geruch nach Essigsäure war noch ein Geruch nach Baldriansäure zu konstatieren, doch war die Menge zur näheren Identifizierung zu gering.

Der nach der Destillation in der Retorte befindliche Rückstand, sowie restierendes Filtrat wurden verschiedene Male mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Nach längerem Stehen schieden sich in der Kälte Krystallnadeln ab, welche, abfiltriert und ausgewaschen, sich sehr leicht in heifsem Wasser lösten. Mit Eisenchlorid gab die wässrige Lösung eine intensive blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Sodalösung in eine bläuliche, auf weiteren Zusatz in Rot überging. Gefundene Säure mit Tierkohle gereinigt und umkrystallisiert, hatte einen Schmelzpunkt von 198° C. (unkorr.) und erwies sich somit als Protocatechusäure. Da sich nach längerem Stehen in der Kälte keine Krystalle mehr abschieden, die Lösung jedoch sich dunkel gefärbt hatte und vermuten lies, dafs noch Protocatechusäure darin enthalten sei, wurde die mit Wasser verdünnte Lösung mit einer Lösung von Bleiacetat versetzt und filtriert. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit. Das Filtrat wurde auf dem Dampfbade eingeengt und durch nochmalige Behandlung mit Bleiacetat gereinigt. Aus der farblosen Lösung krystallisierten nach einiger Zeit Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Reinigen mit Tierkohle sich durch ihre Identitätsreaktionen als Protocatechusäure erwiesen. Leider konnten dieselben selbst nach verschiedenen Reinigungsmethoden nicht ganz weifs erhalten werden. Die Ausbeute war eine sehr geringe.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Die charakteristische kirschrote Färbung, welche bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Tolubalsam entsteht und welche in fast sämtlichen Litteraturangaben ohne nähere Begründung als charakteristisch angeführt wird und welche auch bei der Einwirkung auf Toluresinotannol eintritt, liefs in mir die Vermutung aufkommen, dafs sich dieser Harzalkohol sulfonieren lasse, also an Stelle von Wasserstoffatomen die Gruppe HSO_3 eingeführt werden kann. Zu diesem Zwecke wurde Toluresinotannol in konz. Schwefelsäure aufgelöst und die kirschrote Lösung behufs Ausfällung in eine nicht zu grofse Menge Wasser gegossen und abfiltriert. Wurde viel Wasser verwendet, so löste sich der Niederschlag wieder auf. Der

so erhaltene violette Niederschlag wurde in Wasser gelöst und die noch saure Lösung mit Baryumcarbonat neutralisiert. Da dem Baryumsulfat ein unlösliches, bezüglich schwerlösliches, violett gefärbtes Baryumsalz einer Sulfosäure beigemischt zu sein schien, so wurde der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Durch Alkohol, Aether etc. konnte demselben nichts entzogen werden. Um die Sulfosäure in Freiheit zu setzen, wurde der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und abfiltriert. Es resultierte ein violettbraun gefärbtes Filtrat, welches jedoch mit Aether ausgeschüttelt nichts an denselben abgab. Dasselbe wurde nun eingeengt und der Rückstand mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gab. Der nach dem Trocknen schwarz violette, blättrige, sammtartig sich anfühlende Niederschlag wurde mit Natrium geschmolzen. Auf Zusatz von Nitroprussidnatrium zu der wässrigen Lösung der Schmelze trat intensive violette Färbung ein, was darauf schliefsen liefs, dafs die Sulfogruppe in der That in's Molekül eingetreten war.

Reduktionsversuch des Toluresinotannols.

Toluresinotannol wurde in Essigsäure unter Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erwärmt, indem von Zeit zu Zeit Zinkstaub eingetragen wurde. Schon nach wenigen Stunden trat eine hellere Färbung der anfangs rotbraunen Lösung ein, indem sich am Boden der unzersetzte Zinkstaub, sowie eine gelbliche Masse abschied. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, um das gebildete Zinkacetat zu entfernen, in Alkohol gelöst und vom unangegriffenen Zinkstaub abfiltriert. Auf Zusatz von Wasser zum Filtrat fielen gelblich weifse Flocken aus, welche abfiltriert und ausgewaschen wurden. Dieselben zeigten keine Gerbstoffreaktion mehr. Durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser suchte ich den Körper aschefrei zu erhalten, wobei er sich jedoch immer dunkler färbte, ein Zeichen, dafs wohl eine Reduktion eingetreten war, durch den Luftsauerstoff aber auch eine Oxydation wieder.

Chemische Untersuchung der Rinde von Toluifera Balsamum.

Die chemische Untersuchung des Tolubalsams legte die Frage nahe, ob die Bestandteile desselben bereits in der Pflanze vorge-

bildet seien oder erst gelegentlich des Harzungsprozesses gebildet werden. Zur Entscheidung dieser Frage war eine chemische Untersuchung der Rinde erforderlich. Die mir von Herrn Professor Tschirch zur Verfügung gestellte Rinde stammte von jüngeren Stämmen, die noch nicht angeschnitten waren und infolgedessen auch noch nicht geharzt hatten. Sie hatte einen Durchmesser von 8 mm, besafs gelblich weifse Farbe und war mit zahlreichen gelbbraunen Tupfen durchsetzt, welche, wie die mikroskopische Untersuchung erwiefs, aus zahlreichen Sklereïdennestern bestehen. Die primäre Rinde ist bei dieser Dicke bereits abgestofsen. Die Rinde besitzt einen höchst angenehmen Geruch nach Cumarin.

750,0 g grob gepulverte Rinde wurde bei gelinder Wärme getrocknet, um möglichst alle Feuchtigkeit zu entfernen und dann mehrmals mit viel Aether solange ausgezogen, bis derselbe sich nicht mehr färbte. Bei Anwesenheit von Tolubalsam müfste sich derselbe, als in Aether löslich, darin vorfinden. Die gelb gefärbten ätherischen Auszüge wurden nun vereinigt und ein Teil davon genommen und der Aether vorsichtig abdestilliert. Es hinterblieb ein braunes, dickes, harzartiges Extrakt, das den intensiven Geruch der Rinde hatte. Ein Teil wurde mit Kalilauge und Kaliumpermanganat erwärmt, wobei aber keine Spur von Benzaldehyd entwickelt wurde, wodurch die Abwesenheit von Zimmtsäure bewiesen war. Um event. in dem mit Aether aus der Rinde erhaltenen Extrakt esterartige Körper nachzuweisen, erwärmte ich einen Teil desselben mehrere Stunden am Rückflufskühler mit Kalilauge. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch aus der vorher klaren, dunkelbraunen Lauge eine schwarzbraune klebrige Masse ausgefällt wurde. Im Filtrat konnte weder Zimmtsäure noch Benzoesäure nachgewiesen werden. Ein anderer Teil der harzartigen Substanz wurde mit heifsem Wasser behandelt, um eventuell vorhandene Zimmtsäure, Benzoesäure oder Cumarin zu lösen. Das Wasser trübte sich, jedoch schied sich in der Kälte nichts aus und konnte keiner dieser Körper nachgewiesen werden. Der wässerige Auszug gab mit Eisenchlorid nur schwache Gerbstoffreaktion. Der Phloroglucinnachweis verlief negativ. Mit Aether ausgeschüttelt, und abgedunstet hinterblieb ein geringer brauner Rückstand, welcher unverkennbar nach Cumarin roch.

Ein anderer Teil obiger ätherischer Lösung wurde nach Abdunsten des Aethers mit heifsem Alkohol behandelt, worin sich der Aetherrückstand löste und beim Erkalten gelblich-weifse Flocken fallen liefs. Dieser wachsartige Niederschlag wurde bei gelinder Wärme getrocknet und zeigte einen Schmelzpunkt von 65° C. (unkorr.) „Er roch intensiv und charakteristisch“ loheartig. In Wasser war er unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leichtlöslich dagegen in Chloroform und Aether. Dieser wachsartige Körper stammte wahrscheinlich aus dem Kork der Rinde.

Ferner wurde ein Teil des Aetherauszuges mit 2 Proz. Natronlauge geschüttelt, wodurch dieselbe braun gefärbt wurde. Nach dem Eindampfen und Ansäuern mit Salzsäure schied sich eine braune klebrige Masse ab. Dieselbe mit Natronlauge und Kaliumpermanganat erhitzt, gab keine Benzaldehydreaktion. Sie war leichtlöslich in Alkohol und wird mit alkoholischem Kali wieder gefällt. (Resinotannolreaktion.) Eine vorgenommene Verseifung war resultatlos. Da der Tolubalsam in Aether vollständig löslich ist, so hätten sich seine sämtlichen Bestandteile in dem ätherischen Auszuge vorfinden müfsen. Doch ist dies nicht der Fall.

Der charakteristische Geruch nach Cumarin veranlafste mich, auch auf dieses zu prüfen. Der Rest der ätherischen Lösung wurde durch Abdampfen vom Aether befreit und ein Teil des extraktähnlichen Rückstandes der Sublimation unterworfen. Leider konnte kein Sublimat erhalten werden, wenn auch der Geruch genügend charakteristisch war. Nach längerem Stehen waren jedoch in dem Rückstande deutlich farblose glänzende Prismen zu bemerken. Der andere Teil wurde mit Kali geschmolzen, um das etwa vorhandene Cumarin in Salicylsäure überzuführen und als solche nachzuweisen. Die in Wasser gelöste Schmelze gab auf Zusatz von Eisenchlorid die charakteristische Salicylsäurereaktion und war somit der Nachweis für die Anwesenheit des Cumarins geführt.

Nachdem die Rinde mit Aether erschöpft war, wurde dieselbe mit starkem, 95° Alkohol behandelt, zuerst kalt und dann auf dem Wasserbade, bis die verschiedenen Auszüge zuletzt nur schwach gelb gefärbt waren. Trotzdem die Rinde wochenlang mit neuen Mengen Alkohol ausgezogen wurde, gelang es dennoch nicht, dieselbe völlig zu erschöpfen. Es resultierte nach der Vereinigung eine

braungelbe Flüssigkeit, die nach dem Abdunsten des Alkohols eine dicke harzartige, braune Masse (30,0 g) hinterliefs, welche loheartig roch. Nach Verseifung einer Probe davon konnte auch hier nach dem Ansäuern mit Salzsäure kein krystallinischer Körper erhalten werden. Das erhaltene „Harz“, wenn es überhaupt mit diesem Namen bezeichnet werden darf, löste sich in Alkalien und konnte durch Säuren wieder gefällt werden.

Behufs Prüfung auf einen Gehalt an Zucker wurde ein Teil davon mit Wasser angerührt. Das Filtrat reduzierte Fehling'sche Lösung stark.

Oben erwähntes Harz wurde nun mehrmals mit lauwarmem Wasser ausgezogen und nach Filtration mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterliefs er eine braune Masse, die mit Wasser ausgekocht sich beim Behandeln mit Vanillin und konz. Salzsäure als Phloroglucin erwies. Auf Zusatz von Eisenchlorid trat violettrote Färbung ein; seine Menge war zur weiteren Charakterisierung zu gering.

Um die in der Rinde vorhandene Gerbsäure darzustellen, wurde der wässrige Auszug aus dem Extrakt etwas eingedampft und von dem sich ausscheidenden Phlobaphen abfiltriert. Die Flüssigkeit wurde dann mit Bleiessig versetzt, wobei ein gelbweifser Niederschlag ausfiel. Im Filtrat konnte durch Fehling'sche Lösung leicht wieder Zucker nachgewiesen werden. Der Niederschlag wurde nach vollständigem Auswaschen in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und vom Schwefelblei abfiltriert. Durch Erhitzen wurde das Filtrat vom Schwefelwasserstoff befreit. Auf diese Weise war eine gereinigte Gerbsäurelösung erhalten worden, welche mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gab; sie gehört also zu den eisengrünenden Gerbsäuren. Beim Eindampfen schied sie fortwährend neue Mengen von Phlobaphen aus, gehörte also zu denjenigen Gerbstoffen, die leicht oxydiert werden.

Die Untersuchung der Rinde ergab also, dafs keiner der Bestandteile des Tolubalsams in der unverletzten Rinde des den Balsam liefernden Baumes vorgebildet ist und der Balsam somit pathologisches Produkt ist. Während Cumarin sich in der Rinde vorfindet, konnte dasselbe im Balsam nicht nachgewiesen werden.

Ein ähnliches Verhalten zeigte die Rinde des Perubalsambaumes.

II. Botanischer Teil.

Der botanische Teil dieser Arbeit beschränkt sich hauptsächlich auf eine Beschreibung der anatomischen Verhältnisse der Rinde des Tolubalsambaumes, sowie das Vorhandensein und die Lage der Sekretbehälter. In welcher Beziehung der Tolubalsambaum zum Perubalsambaum steht, hat bereits in der Einleitung Erwähnung gefunden. Für die anatomische Untersuchung stellte mir Herr Prof. Tschirch sein sicher bestimmtes Material zur Verfügung, welches von noch nicht verletzten Bäumen stammte und welche infolgedessen auch noch nicht geharzt hatten. Aufser einem jungen Zweigstück mit Früchten standen mir noch Rindenstücke von ca. 8 mm Durchmesser zur Verfügung, mit welchen letzteren auch die chemische Untersuchung der Rinde vorgenommen worden war.

Die Blätter von *Toluifera Balsamum Lin.* des mir vorliegenden Herbarmaterials sind unpaarig gefiedert, eiförmig, oblong, am Grunde gerundet und kurz zugespitzt. Die Fiedern stehen abwechselnd. Die Blättchen sind abwechselnd meist zu 3 Paaren angeheftet; sie erreichen eine Länge von 5—10 cm und eine Breite von 3—5 cm. Sie werden von sehr vielen gröfseren Seitennerven durchzogen und sind beiderseits kahl, auf der Oberseite schwach glänzend, auf der unteren matt. Die Blattsubstanz ist im getrockneten Zustande lederartig. Der Blattstiel ist kurz, ca. 3 mm lang. Das Blatt selbst ist bifacial gebaut. Die ziemlich schlanken Zweige sind mit gelbbrauner Rinde bedeckt, die durch zahlreiche kreisrunde bis elliptische, höchstens 1 mm lange Lenticellen kleinwarzig und hell punktiert erscheint. Die braune Spindel ist von sehr kleinen, einzelligen, gekrümmten Haaren sammtartig bedeckt. Auf der oberen Seite wird sie von einer engen Rinne durchzogen. Die Frucht ist 8—10 cm lang, am oberen verdickten Teile, welcher den Samen einschliefst, 3 cm, am flügelartig verbreiterten Stiele 2—3 cm breit; sie ist gelbbraun und geht der Flügel zuerst sehr allmählich, dann schneller in den Stiel über.

Auf dem Querschnitt bietet das innere Blattgewebe die gewöhnliche Teilung in stärkeführende Pallisadenschicht und reich durchlüftetes Schwammparenchym und ist auf beiden Seiten von einer starken Epidermis bedeckt. Die Pallisadenschicht enthält 2 Zellreihen, das Schwammparenchym ca. 8. An der Blattoberseite stehen

die Zellen senkrecht und greifen in einander ein, dicht pallisadenartig, weichen nach unten allmählig auseinander und gehen in Schwammparenchym über. Die mehrzellige Epidermis der Oberseite besteht aus relativ grofsen Zellen. Die Epidermis der Unterseite ist kleinzelliger und niedriger. Die grofsen Sekretbehälter von elliptischem Umfange liegen ausschliefslich an der Grenze zwischen Pallisadengewebe und Schwammparenchym. Die schon in den jüngsten Blättern angelegten intercellularen Sekretbehälter der Blätter von *Toluifera Balsamum* gehören zur Klasse der schizogenen[1]) Sekretionsorgane. Die den Sekretraum auskleidenden Zellen schliefsen lückenlos an einander und wölben sich in den Sekretraum vor. Bei einigen Sekretbehältern war noch in der unter der inneren Haut liegenden Partie eine resinogene Schicht[2]) wahrzunehmen in Gestalt eines der inneren Haut anliegenden schwammigen Beleges.

Ein Querschnitt durch den Hauptnerv des Blattes bot folgendes Bild:

Der Hauptnerv führt ein grofses, strahlig gebautes, herzförmiges, kollaterales Bündel. Die Gefäfse sind in Radialreihen angeordnet, die durch zarte, einreihige Markstrahlen getrennt sind. Das Cambium ist undeutlich. Der Siebteil ist mit zarten Markstrahlen durchsetzt. Umgeben ist das Ganze von einem Bastfaserring. Die Sekretbehälter, welche im Blattnerv ca. 6—8 betragen, begleiten den Nerven und liegen auf der der Blattunterseite entsprechenden Seite. Ueber dem Hauptnerv sind die Epidermiszellen gestreckt. Die Epidermis und subepidermalen Zellen am Nerv sind braun gefärbt.

Der kurze Blattstiel ist im Querschnitt fast nierenförmig und zeigt ebenfalls eine dunkel gefärbte Epidermis, welche mit zarten, hakenförmig gekrümmten Haaren besetzt ist. Unter derselben befinden sich zahlreiche Sekretbehälter, welche einen rings umlaufenden Kreis bilden. Den centralen Teil bildet ein halbmondförmiges, konkav-konvexes Bündel, welches sich ebenfalls in einen strahligen Gefäfsteil, eine zarte Cambiumzone, einen Siebteil und einen ring herumlaufenden Bastzellring differenziert.

---

[1]) Tschirch, Anatom. p. 485.
[2]) Tschirch, Pringsh. Jahrb. 1893 p. 375.

Bei einem Querschnitt durch eine $1^1/_2$ mm dicke Blattspindel befindet sich innen das centrale, aus isodiametrischen Parenchymzellen bestehende, rhombisch geformte Mark, welches von dem bereits oben erwähnten Bündelring umgeben ist. Aufserhalb desselben liegt die primäre Rinde, in welcher sich zahlreiche, ziemlich kleine, schizogene Oelbehälter befinden. Das Rindengewebe besteht aus Parenchym. Wie der Querschnitt zeigt, ist das Organ in einen Centralcylinder und eine Rindenschicht gegliedert. In Beiden befinden sich Gefäfsbündel und zwar verlaufen die der Rindenschicht in die Blattnerven, resp. Blätter und bilden also die Blattspurstränge.

Das Lupenbild eines 5 mm dicken Zweigstücks ergab an dem mir vorliegenden Materiale, dafs der centrale Bündelkreis mit Mark sich hier bedeutend verbreitert hat, was auf das sekundäre Dickenwachstum zurückzuführen ist. Der Gefäfsteil ist dabei mächtiger und die Gefäfse sind erweitert worden. Der Xylemteil besteht aus viereckig-rundlichen Zellen. Er wird in radialer Richtung von sehr zahlreichen einreihigen und zweireihigen Markstrahlen mit radial gestreckten Zellen durchschnitten, so dafs auf dem Querschnitt eine fein gefelderte Zeichnung entsteht. Die primäre Rinde ist ziemlich schmal und ist bedeckt mit dem dünnen Epidermalkork. Auch hier befinden sich noch zahlreiche schizogene Sekretbehälter in derselben. Die Siebröhren sind obliteriert und werden von einem gemischten Ring[1]) von Bastfasern und Sklereïden sehr typischer Art umgeben. Die glatte, längsstreifige Korkschicht ist besetzt mit weifslichen, querverlaufenden Lenticellen.

Die mir zur Verfügung stehende Rinde älterer Stammstücke von 8 mm Durchmesser hatte eine gelblich-weifse Farbe und war mit zahlreichen gelben Punkten durchsetzt. Nach Aufsen zeigte sie starke Borkenbildung mit zahlreichen Lenticellen, nach Innen wies sie ein glattes Aussehen auf. Ihr Geruch war höchst angenehm nach Cumarin. Die Anatomie dieser Rinde ist folgende:

Auf eine dicke braune Borke folgt eine aus kleinen Tafelzellen bestehende Korkzone, welche besonders an der Oberfläche braunrot gefärbt ist. Auf diese gedrängte Korkschicht folgt dickwandiges

[1]) Tschirch, Anatomie p. 390.

Parenchym, dann die breite von Rindenstrahlen durchzogene sekundäre Rinde. Letztere besteht hier aus obliterierten Siebröhren und Rindenparenchym, dessen Zellen im Querschnitt rundlich sind. Selbige sind mit kleinen Stärkekörnern angefüllt. In das ganze Gewebe sind zahlreiche mächtige durch Sklerotisierung von Parenchym entstandene Sklereïdennester und Bastzellen eingestreut. Erstere bilden rundliche oder längliche, sich aus dem Gewebsverbande leicht lösende, in scharfer Kontur sich gegen das Phloëmparenchym absetzende Gruppen. Die Sklereïden zeigen Tüpfelkanäle und eine tangentiale Schichtung der Wand. Die Schichten sind undeutlich, nur gegen das Lumen sind sie etwas deutlicher. Auch die Bastzellen finden sich einzeln oder in anastomosierenden Gruppen. Dieselben besitzen bedeutende Länge. Die primäre Rinde ist hier völlig abgeworfen und mit ihr auch die Sekretbehälter. In der sekundären Rinde werden neue Sekretbehälter nicht gebildet.

Auch bei Myroxylon Pereirae enthält die Rinde älterer Zweige keine Sekretbehälter; die in der primären Rinde der sehr dünnen Zweigenden enthaltenen werden ebenfalls mit derselben abgeworfen.

Vorliegende Untersuchung hat somit für den von mir untersuchten Tolubalsam folgende Resultate ergeben:

Er enthält 7,5 Proz. einer öligen, sauren, sehr fein aromatisch riechenden Flüssigkeit, die zum gröfseren Teil aus Benzoesäure-Benzylester und zum kleineren aus Zimtsäure-Benzylester besteht.

Ferner enthält er ca. 3 Proz. Verunreinigungen.

Styracin, freier Benzylalkohol, sowie Zimmtsäurephenylpropylester konnten nicht nachgewiesen werden.

Der Tolubalsam ist in Aether löslich.

Neben 0,05 Proz. Vanillin kommen 12—15 Proz. freie Säuren, Zimtsäure und Benzoesäure vor, letztere jedoch in geringerer Menge.

Das Harz ist ein Ester. Durch Verseifung wird derselbe in Zimtsäure neben wenig Benzoesäure und einen gerbstoffartigen Harzalkohol, das Toluresinotannol, gespalten, welches die Formel $C_{17}H_{18}O_5 = C_{16}H_{14}O_3 . OH . OCH_3$ besitzt.

Von diesem wurden nachstehende Derivate dargestellt und untersucht.

1. Toluresinotannolkalium $C_{17} H_{17} O_5 K$
2. Acetylderivat $C_{17} H_{17} O_5 CH_3 CO$
3. Benzoylderivat $C_{17} H_{17} O_5 C_6 H_5 CO$
4. Cinnamylderivat

Die Destillation mit Zinkstaub liefert neben Körpern phenol- und kresolartiger Natur flüssige Kohlenwasserstoffe, auf welche Salpetersäure unter Bildung aromatisch riechender Körper einwirkt. Aus den flüssigen Kohlenwasserstoffen schied sich in der Kälte ein krystallinischer Körper aus, sehr wahrscheinlich Naphtalin.

Durch Behandeln von Toluresinotannol mit konz. Salpetersäure resultierte Oxalsäure und Pikrinsäure, bei Behandlung mit verdünnter glatt Pikrinsäure.

Brom liefert amorphe, stark bromhaltige Derivate.

Durch Destillation mit Jodwasserstoffsäure wurde eine Oxymethyl-Gruppe nachgewiesen.

Schmelzendes Kali zerlegt das Toluresinotannol in Protokatechusäure und Essigsäure. Daneben tritt wahrscheinlich Baldriansäure auf.

Konz. Schwefelsäure sulfoniert den Harzalkohol.

Bei der Oxydation mit Chromsäure resultiert ein stark elektrisches, amorphes, in seinen Löslichkeitsverhältnissen ganz verschiedenes Produkt.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin blieben nach den angewandten Methoden ohne Einwirkung.

Die Rinde enthält Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, Zucker und Cumarin, aber keinen im Balsam nachgewiesenen Körper.

Während die Rinde älterer Zweige keine Sekretbehälter enthält, finden sich dieselben in dünnen Zweigen, Blattspindeln, Blättern, Blattnerven in zahlreicher Menge. Dieselben werden bei den Zweigen mit der primären Rinde später abgeworfen.

Der Tolubalsam ist, wie die Benzoë und der Perubalsam, pathologisches Produkt.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

57. Beiträge zur Kenntnis des Sarkosins.

Von Dr. W. Paulmann.

Die Monomethylamidoessigsäure oder das Sarkosin:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & CH_2 . NH_2 & CH_2 . NH\,CH_3 \\ | & | & | \\ CO . OH & CO . OH & CO . OH \end{array}$$

Essigsäure	Amidoessigsäure Glykokoll	Methylamido-essigsäure

wurde zuerst im Jahre 1847 von Liebig[1]) bei der Untersuchung der Bestandteile der Fleischflüssigkeit dargestellt. Liebig gewann das Sarkosin durch Kochen einer Kreatinlösung mit Barythydrat, wobei er konstatierte, dafs sich das Kreatin bei dieser Behandlung, unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid und Ammoniak, in Sarkosin verwandelt.

Im Jahre 1867 erhielt Otto Schultzen[2]) durch Kochen von Coffeïn mit wässeriger Barythydratlösung, bis keine Entwicklung von Ammoniak mehr stattfand, eine Verbindung, welche er für ein isomeres Alanin hielt. Jedoch stellten Rosengarten und Strecker[3]) im Jahre 1871 die Identität dieses Körpers mit Sarkosin fest.

Ohne die Bildung des Coffeïdins, welches unter obigen Bedingungen als Zwischenprodukt entsteht, wird auch das Theobromin[4]) durch analoge Behandlung in Ammoniak, Kohlensäureanhydrid, Ameisensäure, Methylamin und Sarkosin zerlegt.

An Stelle des Barythydrates kann man zur Spaltung des Coffeïns und Theobromins auch rauchende Salzsäure anwenden, wie durch E. Schmidt nachgewiesen wurde. Die Temperatur mufs hierbei jedoch auf 240°—250° gesteigert werden, da die Salzsäure bei niederer Temperatur auf das Coffeïn und das Theobromin nicht einwirkt.

---

[1]) Liebig's Annal. Chem. 62, 310.
[2]) Zeitschrift für Chemie, 1867, 614.
[3]) Liebig's Ann. Chem. 157, 1.
[4]) E. Schmidt, Organ. Chem. 348.

Das Sarkosin bildet sich ferner beim Erhitzen von Coffeïnmethylhydroxyd[1]) mit Wasser auf 200⁰.

Volhard[2]) liefs endlich zur Darstellung von Sarkosin, entsprechend der Darstellungsweise des Glykokolls, auf Methylamin chloressigsauren Aethyläther einwirken.

Obschon das Sarkosin zu den leichter zugänglichen chemischen Verbindungen gehört, sind die Abkömmlinge desselben bisher nur nach gewissen Richtungen hin untersucht, sodafs in der Kenntnis dieses Körpers noch manche Lücken vorhanden sind. Zur Ausfüllung der letzteren habe ich das Sarkosin auf Veranlassung von Herrn Professor E. Schmidt, im Anschlufs an dessen frühere Untersuchungen über das Coffeïn und Theobromin, einem erneuten experimentellen Studium unterworfen.

Um zunächst zu konstatieren, welche Darstellungsmethode des Sarkosins für die Praxis am besten zu verwerten sei, wählte ich als Ausgangsmaterial sowohl das Coffeïn, als auch den Monochloressigester.

Zu diesem Zwecke kochte ich Coffeïn mit Baryumhydroxyd im Papin'schen Topfe, und zwar zuerst in konzentrierter, später in verdünnterer Lösung, bis zur vollkommenen Zersetzung.

Bei einer dritten Probe nahm ich die Umsetzung in einem offenen Gefäfse vor. Bei allen drei Bereitungsweisen kochte ich die Mischung auf freiem Feuer. Es stellte sich hierbei heraus, dafs die Zeit, welche bis zur vollkommenen Zersetzung des Coffeïns nötig war, bei allen drei Versuchen ziemlich dieselbe war, ebenso zeigte auch die Ausbeute keine grofsen Differenzen.

I.	Ausbeute	betrug	22,4	Proz.	statt	37,0 Proz.
II.	„	„	24,3	„	„	37,0 „
III.	„	„	23,6	„	„	37,0 „

Zum Vergleich mit obigen Resultaten erhitzte ich nach der von Volhard[3]) angegebenen Methode chloressigsauren Aethyläther mit wässeriger 30proz. Methylaminlösung in geschlossenen Röhren auf 100⁰, 120⁰, 160⁰, ohne hierbei jedoch Sarkosin in befriedigender Ausbeute zu erhalten.

---

[1]) Schilling, Jahresbericht d. Chemie, 1884, 1385.
[2]) Liebig's Annal. Chem. 123, 261.
[3]) Liebig's Annal. Chem. 123, 261.

In Erwägung der Umständlichkeit dieses Verfahrens, namentlich beim Arbeiten in gröfseren Quantitäten, habe ich daher als Ausgangsmaterial für die Gewinnung gröfserer Sarkosinmengen nur das leicht zugängliche Coffeïn gewählt.

Da bei den oben erwähnten Methoden der Darstellung des Sarkosins aus Coffeïn die Ausbeuten annähernd die gleichen waren, so wählte ich zur Gewinnung gröfserer Mengen des für die nachstehenden Untersuchungen erforderlichen Ausgangsmaterials das am wenigsten umständliche Verfahren der Spaltung des Coffeïns durch Barytwasser, ohne Anwendung von Druck. Um zugleich das in grofsen Mengen sich bildende Methylamin als wertvolles Nebenprodukt zu gewinnen, verfuhr ich in folgender Weise:

In einer gut verzinnten Destillierblase erhitzte ich ein Gemenge von 1 kg Coffeïn mit 5 kg Baryumhydroxyd mit wenig Wasser unter Einleiten von gespannten Wasserdämpfen. Die hierbei entweichenden Dämpfe von Ammoniak und Methylamin fing ich in verdünnter Salzsäure auf. Als nach einigen Tagen die starke Entwicklung von Ammoniak und Methylamin nachliefs, brachte ich nach dem Absetzen die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit in einen eisernen Kessel und kochte die Lösung auf freiem Feuer noch bis zur völligen Zersetzung des Coffeïns. Die Beendigung des Prozesses wies ich dadurch nach, dafs ich eine kleine Menge der filtrierten Flüssigkeit nochmals mit Barytwasser einige Zeit kochte.

Sobald in der erhitzten Mischung keine erneute Trübung durch ausgeschiedenes kohlensaures Baryum eintrat, unterbrach ich die Erhitzung der Gesamtmenge des Reaktionsproduktes und filtrierte nach dem Absetzen die über dem ausgeschiedenen Baryumcarbonat stehende Flüssigkeit. Hierauf rührte ich den in der Destillierblase zurückgelassenen Niederschlag mit Wasser an, erhitzte von neuem, liefs absetzen, dekantierte und kochte die klare Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Barythydrat ebenfalls bis zur völligen Zersetzung. Mit diesen Operationen fuhr ich fort, bis sämtliches zur Anwendung gebrachte Coffeïn in Sarkosin übergeführt war. Die auf diese Weise erhaltenen, mit einander vereinigten Filtrate dampfte ich hierauf ein, und liefs zunächst die Hauptmenge des im Ueberschufs angewendeten Barythydrates auskrystallisieren. Den Rest desselben entfernte ich durch vorsichtiges Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure. Das

klare, barytfreie Filtrat engte ich sodann bis zur Syrupskonsistenz ein und versetzte hierauf den Verdampfungsrückstand mit rauchender Salzsäure. Nach dem Erkalten schied sich hierdurch die Hauptmenge des gebildeten salzsauren Sarkosins aus. Durch Absaugen und Abwaschen mit absolutem Alkohol befreite ich alsdann die erzielten Krystalle von der anhaftenden Mutterlauge, und reinigte dieselben schliefslich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Aus der Mutterlauge gewann ich zunächst durch Eindampfen und abermaligen Zusatz von rauchender Salzsäure weitere Krystallisationen von salzsaurem Sarkosin. Schliefslich restierte jedoch eine zähe, klebrige Masse, aus der sich nach diesem Verfahren keine weiteren Krystallisationen mehr gewinnen liefsen. Um das hierin noch befindliche Sarkosin ebenfalls zu isolieren, unterwarf ich diesen zähen Schleim, nach entsprechender Verdünnung mit Wasser, der Dialyse. Die klaren Flüssigkeiten, welche ich hierbei erhielt, dampfte ich alsdann von neuem bis zum Syrup ein, setzte hierzu abermals rauchende Salzsäure, und prefste den hierdurch allmählich gebildeten Krystallbrei auf porösen Thontellern.

Auch diese späteren Krystallisationen reinigte ich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol.

Salzsaures Sarkosin: $C_3H_7NO_2 . HCl$.

Das nach vorstehenden Angaben erhaltene salzsaure Sarkosin bildete lange, farblose, undurchsichtige Nadeln, welche sich als sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (90 Proz.) und fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether erwiesen. — In ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung entsprachen diese Krystalle den Angaben, welche hierüber von Rosengarten und Strecker[1]) vorliegen. Beim Aufbewahren der lufttrockenen, fein zerriebenen Verbindung im Exsikkator über Schwefelsäure und auch bei längerem Erwärmen auf 100° zeigten dieselben keine Gewichtsabnahme.

Der mit dem Roth'schen Apparat ermittelte Schmelzpunkt des salzsauren Sarkosins lag bei 168—170°

Die Elementaranalyse dieser Verbindung ergab folgende Werte:

I. 0,3868 g Substanz lieferten 0,4013 g CO_2 und 0,2274 g H_2O.

II. 0,7286 g gaben 0,8246 g AgCl.

III. 0,1747 g lieferten 0,2005 g AgCl.

---

[1]) Liebig's Annal. Chem. 157, 1.

	Gefunden:			Berechnet auf:
	I.	II.	III.	$C_3H_7NO_2HCl$
C	28,32 Proz.	—	—	28,68 Proz.
H	6,53 Proz.	—	—	6,37 Proz.
Cl	—	28,00 Proz.	28,39 Proz.	28,28 Proz.

Da die Lösung des salzsauren Sarkosins stark sauer reagierte, versuchte ich den Gehalt an Salzsäure durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge zu bestimmen.

Hierbei erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,6895 g verbrauchten 55 ccm
II. 0,2113 g verbrauchten 17 ccm

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	$C_3H_7NO_2HCl$
HCl	29,11 Proz.	29,36 Proz.	29,08 Proz.

Diese Werte zeigen, dafs die addierte Mineralsäure durch Zusatz von Kalilauge vollständig abgespalten wird, während das Sarkosin sich mit der Kalilauge nicht verbindet. Die Endreaktion ist unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator sehr scharf zu erkennen.

Sarkosin: $C_3H_7NO_2$

Das freie Sarkosin stellte ich nach den Angaben von Volhard[1]) durch Digestion des Chlorids mit Silbercarbonat in wässeriger Lösung dar.

Den nach dem Eindampfen der erzielten Lösung erhaltenen klebrigen Krystallbrei verrieb ich mit absolutem Alkohol, filtrierte diesen ab und krystallisierte das hierdurch ausgeschiedene, rein weifse Krystallmehl um. Hierbei erhielt ich grofse, gut ausgebildete, rhombische Säulen.

Den Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Sarkosins fand ich im Roth'schen Apparat bei 201—202°.

Bei der Beschreibung des salzsauren Sarkosins erwähnte ich bereits, dafs der Gehalt desselben an Salzsäure quantitativ durch Titration bestimmt werden kann.

Es lag daher die Annahme nahe, dafs aus der hierdurch gewonnenen Lösung das freie Sarkosin auf einfache Weise zu gewinnen sei. Ich dampfte deshalb die Lösungen, welche ich bei den Titrationen erhalten hatte, zur Trockne ein und kochte den Rückstand mit starkem Alkohol aus. Beim Erkalten und Verdunsten der

[1]) Liebig's Annal. Chem. 123, 261.

Lösung schieden sich in der That schön ausgebildete, rhombische Oktaëder aus, welche kein Chlor enthielten, und, wie die weitere Prüfung ergab, aus reinem Sarkosin bestanden.

Bromwasserstoffsaures Sarkosin: $C_3H_7NO_2 . HBr$.

Das bromwasserstoffsaure Sarkosin erhielt ich durch Verdunsten einer Sarkosinlösung mit überschüssig hinzugefügter Bromwasserstoffsäure.

Hierbei schieden sich zunächst lange, weifse Nadeln und später, beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge, treppenförmig angeordnete, aus kleinen Würfeln bestehende, dem Kochsalz ähnliche Krystalle aus.

Die Schmelzpunkte fand ich sowohl bei den nadelförmigen Krystallen, wie auch bei den treppenförmig angeordneten Krystallen bei 186—187°.

I. 0,2576 g der lufttrockenen Nadeln erlitten bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure keine Gewichtsabnahme und lieferten 0,2818 g AgBr.

II. 0,2010 g der über Schwefelsäure getrockneten Würfel, die ebenfalls keinen Gewichtsverlust zeigten, verbrauchten 11,5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung, entsprechend 0,0944 g Br.

	Gefunden:		Berechnet auf:
	I.	II.	$C_3H_7NO_2 . HBr$
Br	47,35 Proz.	46,96 Proz.	47,06 Proz.

Jodwasserstoffsaures Sarkosin $C_3H_7NO_2 . HJ$.

Freies Sarkosin mit überschüssiger, farbloser Jodwasserstoffsäure eingedampft, lieferte nach dem Erkalten der konzentrierten Lösung lange Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 152° lag. Um auch aus den durch Jodausscheidung braungefärbten Mutterlaugen weitere reine Krystalle zu erzielen, verdünnte ich dieselben mit Wasser, leitete Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung ein, filtrierte und dampfte von neuem ein.

Bei der direkten mafsanalytischen Bestimmung des Jods mit $^1/_{10}$ N. Silberlösung fand ich sonderbarerweise stets einen gegen die Berechnung zu niedrigen Jodgehalt, nämlich ungefähr nur 40,0 Proz. Jod.

0,1759 g lieferten nach Carius 0,1910 g AgJ; ferner stellte ich den Gehalt an Jodwasserstoff auch durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge fest und fand hierbei folgendes Resultat:

0,5477 g verbrauchten 25,5 ccm.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	$C_3H_7NO_2 . HJ.$
J.	58,68 Proz.	—	58,52 Proz.
HJ.	—	59,12 Proz.	58,98 Proz.

Schwefelsaures Sarkosin: $(C_3H_7NO_2)_2H_2SO_4 + H_2O$.

Das schwefelsaure Sarkosin ist bereits früher von Liebig[1]) und von Schultzen[2]) dargestellt und untersucht worden. Die Angaben dieser beiden Chemiker über die Zusammensetzung dieses Salzes weichen jedoch von einander ab, indem Liebig angiebt, dafs dieser Körper mit einem Molekül Wasser krystallisiert, während Schultzen ein schwefelsaures Sarkosin ohne Krystallwasser analysiert hat.

Zur Darstellung dieses Salzes dampfte ich das Sarkosin mit einem geringen Ueberschufs von verdünnter Schwefelsäure bis zur Sirupskonsistenz ein, und versetzte schliefslich den Verdampfungsrückstand mit Alkohol.

Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung schieden sich grofse, farblose, wasserhelle, vierseitige Tafeln ab.

Aus einer wässerigen Lösung hingegen erhielt ich federbartartige Krystalle.

Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen vierseitigen Tafeln verhielten sich wie folgt:

0,1989 g verloren beim Trocknen bei 100^0 = 0,0121 g. Der Trockenrückstand lieferte 0,1538 g $BaSO_4$.

Die federbartartigen Krystalle erhielt ich in so geringer Menge, dafs ich eine Untersuchung derselben nicht vornehmen konnte.

	Gefunden:	Berechnet:
		$[C_3H_7NO_2]_2H_2SO_4 + H_2O$
H_2O	6,08 Proz.	6,12 Proz.
H_2SO_4	32,51 Proz.	33,33 Proz.

Oxalsaures Sarkosin.

Um diese Verbindung darzustellen, brachte ich ein Molekül Sarkosin mit zwei Molekülen Oxalsäure, ein Molekül Sarkosin mit einem Molekül Oxalsäure und zwei Moleküle Sarkosin mit einem Molekül Oxalsäure, sowohl in wässeriger, wie auch in alkoholischer

---

[1]) Liebig's Annal. Chem. 62. 314.
[2]) Zeitschrift für Chemie, 1867, 616.

Lösung zusammen, ohne jedoch beim Verdunsten derselben eine einheitliche Krystallisation zu erhalten. Sowohl in der Krystallform, wie auch im Wasser- und Oxalsäuregehalt zeigten die einzelnen Krystallisationen grofse Verschiedenheit. Zum Teil resultierten federartige Krystalle, zum Teil Rhomboïder, zum Teil auch rhombische Tafeln. Ebenso verschieden war der Gehalt an Oxalsäure.

I. 86,0 Proz., II. 64,7 Proz., III. 42,9 Proz., IV. 45,50 Proz.

Sarkosin-Silber.

Da über das Sarkosin-Silber noch keine Litteraturangaben vorliegen, versuchte ich, nach den von Curtius[1]) und Horsford[2]) angegebenen Darstellungsmethoden des Glykokoll-Silbers, aus dem Sarkosin das Silbersalz zu gewinnen.

5,0 g frisch gefälltes Silberoxyd erhitzte ich zu diesem Zwecke in einer Porzellanschale mit 3,5 g freiem Sarkosin und 10,0 g Wasser, filtrierte die erzielte Lösung, und stellte das Filtrat zur Krystallisation bei Seite. Dasselbe erwies sich zwar als silberhaltig, jedoch nicht in dem Mafse, wie es bei einer glatten Bildung von Sarkosinsilber hätte erwartet werden können. Bei freiwilliger, im Dunklen vorgenommener Verdunstung schied sich daher aus dieser Lösung kein Sarkosin-Silber, sondern allmälig nur etwas metallisches Silber ab, sodafs schliefslich ein silberfreier, sirupartiger, allmälich krystallinisch erstarrender Rückstand verblieb. Letzterer erwies sich durch den Schmelzpunkt 202^{0}, und durch seine sonstigen Eigenschaften als reines Sarkosin.

Auch bei Anwendung von kohlensaurem Silber, an Stelle von feuchtem Silberoxyd und wenig Wärme unter möglichstem Lichtabschlufs, gelangte ich zu keinem anderen Resultat als dem im Vorstehenden beschriebenen.

Ein weiterer Versuch, aus der konzentrierten Sarkosin-Silberlösung durch Alkohol und Aether das Sarkosin-Silber abzuscheiden, lieferte nur eine braune dickflüssige Abscheidung, welche sich bei längerem Stehen unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzte.

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie. Neue Folge. 26, 153.
[2]) Liebig's Annal. Chem. 60, 1.

Das Verhalten des Sarkosins gegen Silberoxyd ist sehr auffallend, wenn man erwägt, dafs das Glykokoll unter den gleichen Bedingungen mit Leichtigkeit ein Glykokollsilber liefert.

Sarkosin-Nickel: $(CH_2 NH(CH_3) COO)_2 Ni + 2 H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes kochte ich eine wässerige Lösung von Sarkosin mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Nickelhydroxydul im Ueberschufs, filtrierte, dampfte die erzielte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein, und liefs die Flüssigkeit alsdann langsam im Exsikkator verdunsten. Es schieden sich hierbei allmälich gut ausgebildete tafelförmige, rhombische Krystalle ab, welche hellgrün gefärbt waren und sich leicht in Wasser lösten.

0,4742 g Substanz lieferten nach Dumas 44,2 ccm Stickstoff oder nach Umrechnung unter Berücksichtigung der Temperatur 17,6° und das Barometerstandes 754 mm = 40,38 ccm. 0,2752 g Substanz verloren bei 100° 0,0358 g. Dieselbe Menge lieferte nach dem Ausfällen mit Natronlauge, Auswaschen und Glühen 0,0753 g Nickeloxydul.

	Gefunden:		Berechnet auf:
	I.	II.	$(CH_2 NH(CH_3) COO)_2 Ni + 2H_2O$.
Ni	24,68 Proz.	—	25,00 Proz. wasserfrei.
Ni	21,47 Proz.	—	21,68 Proz. wasserhaltig.
H_2O	13,00 Proz.	—	13,29 Proz.
N	—	10,69 Proz.	10,33 Proz.

Aus diesen Daten geht hervor, dafs dem Sarkosin-Nickel die Formel $[CH_2 NH(CH_3) COO]_2 Ni + 2H_2 O$ zukommt und dasselbe somit in seiner Zusammensetzung dem Sarkosinkupfer

$$(CH_2 NH (CH_3) COO)_2 Cu + 2H_2O$$

entspricht.

Sarkosin-Zink: $(CH_2 NH(CH_3) COO)_2 Zn + 2H_2O$.

Die Zinkverbindung stellte ich dar, indem ich freies Sarkosin in wässeriger Lösung mit Zinkoxyd im Ueberschufs erwärmte, das ungelöst gebliebene Zinkoxyd abfiltrierte und die Lösungen zur Krystallisation eindampfte. Aus dieser Lösung gewann ich zunächst eine aus kleinen, farblosen Nadeln bestehende Krystallisation, während sich aus der Mutterlauge, beim freiwilligen Verdunsten im Exsikkator, farblose, rhombische Tafeln abschieden. Beide Krystallformen waren in Wasser leicht löslich, wurden jedoch durch einen Alkoholzusatz aus dieser wässerigen Lösung abgeschieden.

0,1951 g der Nadeln verloren bei 100° 0,0248 g.
0,4357 g der rhombischen Tafeln verloren bei 100° 0,0567 g.
0,1951 g der Nadeln gaben 0,0567 g Zn O.
0,4357 g der rhombischen Tafeln gaben 0.1274 g Zn O.

	Gefunden:		Berechnet auf;
	I.	II.	$(CH_2 NH (CH_3) COO)_2 Zn + 2 H_2 O$.
Zn	23,32 Proz.	24,46 Proz.	23.46 Proz.
H_2O	12,71 Proz.	13,01 Proz.	12,99 Proz.

Dem Sarkosin-Zink kommt somit die Formel:

$$(CH_2 NH (CH_3) COO)_2 Zn + 2 H_2O$$ zu.

Die Baryumverbindung des Sarkosins suchte ich nach den Angaben Horsfords[1]) und Krauts[2]) über die Darstellung des Glykokoll-Baryums herzustellen. Zu diesem Zwecke löste ich 2.0 g Sarkosin und 3,5 g Baryumhydroxyd in 10,0 g heifsem Wasser und filtrierte diese Lösung in 200.0 g absoluten Alkohol. Die schwere Flüssigkeit lagerte sich unter dem Alkohol, ohne sich sofort mit demselben zu vermischen. Während jedoch bei dem Glykokoll-Baryum die unterstehende Flüssigkeit allmählig krystallinisch erstarrt, geschah dieses hierbei nicht, sondern es trat nur eine Trübung des Alkohols durch gebildetes kohlensaures Baryum ein, soweit sich derselbe mit der unterstehenden Flüssigkeit gemischt hatte.

Um das Sarkosin-Baryum krystallinisch zu erhalten, filtrierte ich die Flüssigkeit, nachdem sich die Barytlösung mit dem Alkohol vollständig gemischt hatte, dampfte nahezu bis zur Trockne ein, und liefs die Masse im Exsiccator erstarren. Bereits beim Eindampfen trat wieder eine starke Trübung ein. Die zurückbleibende Masse löste sich nicht klar in Wasser auf, sondern hinterliefs einen weifsen Rückstand, welcher mit Säuren stark aufbrauste. Hieraus geht hervor, dafs der Säurecharakter des Sarkosins durch den Eintritt der Methylgruppe in das Glykokoll stark abgeschwächt ist, sodafs bereits eine schwache Säure, wie die Kohlensäure, dem Sarkosin-Baryum das Baryum entzieht.

Dieselbe Beobachtung machte ich bei dem Sarkosin-Blei. Durch Erhitzen von Sarkosin mit Bleihydroxyd im Ueberschufs und wenig Wasser, Filtrieren und Eindampfen des erhaltenen

[1]) Liebig's Annal. Chem. Ph. 60, 1.
[2]) Liebig's Annal. Chem. 266, 261.

Filtrates versuchte ich das Bleisalz darzustellen. Das Filtrat gab mit Schwefelsäure, wie auch mit Salzsäure starke Fällungen, wodurch die Bildung eines Bleisalzes bewiesen sein dürfte. Das Filtrat dampfte ich zur Trockne ein, wodurch ich ein gelblich weifses Pulver erhielt. Auch diese Verbindung hatte jedoch mit grofser Begierde Kohlensäure angezogen, so dafs sie beim Uebergiefsen mit Säuren stark aufbrauste.

Aus diesen Untersuchungen geht deutlich hervor, dafs das Sarkosin sowohl in den Verbindungen mit Säuren, als auch mit Metallen, nicht mehr die stark basischen und zugleich sauren Eigenschaften besitzt wie das Glykokoll. Während das Glykokoll mit den einzelnen Säuren verschieden zusammengesetzte Verbindungen liefert giebt das Sarkosin nur eine Verbindung, in welcher auf ein Molekül Sarkosin nur ein Molekül einer einbasischen Säure gebunden ist; ferner verbindet sich das Sarkosin nur mit den anorganischen Säuren, während das Glykokoll auch mit Essigsäure und Oxalsäure gut charakterisierte Verbindungen liefert.

Versuche zur Darstellung der Sarkosinäther.

Zur Darstellung des Sarkosinäthylesters verfuhr ich zunächst nach dem von Curtius[1]) für die Darstellung des Glykokolläthers angegebenen Verfahren. Zu diesem Zwecke suspendierte ich 5,0 g salzsaures Sarkosin in 25,0 g absolutem Alkohol, und leitete in die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung trockenes Salzsäuregas ein. Hierbei erhielt ich eine klare, farblose Lösung, welche selbst auch nach längerem Stehen klar blieb. Um aus dieser Lösung den ev. gebildeten Sarkosinäthyläther zu gewinnen, dampfte ich die Lösung etwas ein und krystallisierte die hierdurch gewonnenen Krystalle nochmals aus absolutem Alkohol um. Auf diese Weise erhielt ich farblose, lange, spitze Nadeln, welche bei 100° keine Gewichtsabnahme erlitten.

Die Chlorbestimmung lieferte folgende Resultate:

0,2026 g verbrauchten 16,4 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlösung entsprechend 28,73 Proz.

0,2026 g verbrauchten 0,2304 g Ag Cl entsprechend 28,13 Proz. Cl.

Aus diesen Daten geht hervor, dafs unter diesen Versuchsbedingungen keine Aetherifizierung des Sarkosins stattgefunden

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 16, 754.

hatte. Ich übergoſs daher einen weiteren Teil des salzsauren Sarkosins in einem Einschmelzrohre mit absolutem Alkohol, und leitete in diese Mischung trocknes Salzsäuregas bis zur vollkommenen Sättigung ein. Hierauf schmolz ich die Röhre zu, und erhitzte dieselbe einige Stunden auf 150^{0}. Nach dem Erkalten dampfte ich die Flüssigkeit ein, krystallisierte die erhaltenen Krystalle aus absolutem Alkohol um, und bestimmte den Chlorgehalt derselben.

0,1547 g lieferten 0,1776 g Ag Cl, entsprechend 28,37 Proz Cl.

Der Schmelzpunkt beider Reaktionsprodukte lag bei 169—170^{0}.

Da der salzsaure Sarkosinäthyläther einen Gehalt von 23,12 Proz. Cl haben müſste, das salzsaure Sarkosin hingegen 28,28 Proz. Cl enthält, auſserdem der Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes mit dem der letzteren Verbindung übereinstimmt, so geht hieraus hervor, daſs das salzsaure Sarkosin auch unter letzteren Bedingungen, abweichend von dem Glykokoll, nicht ätherifiziert wird.

Um zu untersuchen, ob sich der Methylalkohol reaktionsfähiger erweisen würde, als der Aethylalkohol, erhitzte ich in der gleichen Weise salzsaures Sarkosin mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in einem geschlossenen Rohr auf 150^{0}. Nachdem ich die Lösung eingedampft und die gewonnenen Krystalle durch Umkrystallisieren gereinigt hatte, erhielt ich bei einer Chlorbestimmung folgende Zahlen:

0,1282 g gaben 0,1460 g Ag Cl, entsprechend 28,47 Proz. Cl.

Der Schmelzpunkt lag bei 170^{0}.

Das Resultat war das gleiche, als ein Gemisch von salzsaurem Sarkosin und Methylalkohol im Wasserbade mit Salzsäuregas gesättigt wurde.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daſs die Reaktionsfähigkeit des Sarkosins, im Vergleich mit Glykokoll, auch in Bezug auf die Aetherbildung, durch den Eintritt der Methylgruppe bedeutend vermindert ist. Während die Aetherbildung bei dem Glykokoll unter diesen Bedingungen leicht von statten geht, erleidet das Sarkosin hierbei keine Veränderung.

Einwirkung von Jodmethyl auf Sarkosin.

Beim Erhitzen von Glykokoll mit Jodmethyl und Methylalkohol gewann Kraut[1]) das Betaïn.

---

[1]) Liebig's Annal. 182, 180.

Die Annahme lag nahe, dafs sich auch aus dem Sarkosin bei gleicher Behandlung Betaïn bilden würde. Zur Entscheidung dieser Frage erhitzte ich in einem zugeschmolzenen Rohre Sarkosin mit Jodmethyl und Methylalkohol ungefähr sechs Stunden lang auf 160°.

Die nach dem Abdestillieren des im Ueberschufs angewendeten Jodmethyls erhaltene Lösung behandelte ich zunächst mit einem Ueberschufs von Chlorsilber, um das event. gebildete jodwasserstoffsaure Salz in das chlorwasserstoffsaure überzuführen.

Nachdem ich die Mischung gelinde erwärmt hatte, versetzte ich das klare, farblose, jodfreie Filtrat mit Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschufs und dampfte dasselbe zur Krystallisation ein. Die allmählich ausgeschiedenen Krystalle hatten prismatische Gestalt und enthielten 29,28 Proz. Platin.

0,1359 g lieferten 0,0398 Pt = 29,28 Proz. Pt.

Die Elementaranalyse dieser Verbindung lieferte folgende Werte

0,3321 g gaben 0,1193 g H_2O und 0,2175 g CO_2

	Gefunden:		Berechnet auf:
	I.	II.	$(C_5H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4 + H_2O$
H.	3,99 Proz.	—	3,93 Proz.
C.	17,86 Proz.	—	18,14 Proz.
Pt.	—	29,28 Proz.	29,40 Proz.

Zwei weitere Krystallisationen hatten folgenden Platingehalt:

I. 0,04505 g lieferten 0,01315 g Pt, entsprechend 29,35 Proz. Pt.

II. 0,1726 g lieferten 0,0526 g Pt, entsprechend 30,48 Proz. Pt.

Der erstere Wert entspricht ebenfalls einem Betaïnplatinchlorid mit einem Molekül Wasser, während der zweite mit einem Betaïnplatinchlorid ohne Krystallwasser im Einklang steht. Aus diesen Daten geht hervor, dafs sich aus dem Sarkosin unter obigen Bedingungen in der That Betaïn gebildet hat. Zugleich konnte ich auch hierbei die schon früher konstatierte Thatsache bestätigen, dafs das Betaïnplatinchlorid die Fähigkeit besitzt, mit und ohne Krystallwasser zu krystallisieren. Während jedoch O. Liebreich[1]) Betaïnplatinchlorid mit 4 Molekülen Krystallwasser isolierte, erzielte ich Verbindungen mit 1 Molekül H_2O und ohne Krystallwasser.

Ein anderer Teil der Lösung des nach obigen Angaben dargestellten Chlorids welchen ich mit Goldchlorid versetzt hatte, lieferte nach dem Verdunsten zum Teil goldgelbe Nadeln, zum Teil blättrige

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges III. 162.

Krystalle, welche beide bei 220°—221° schmolzen und sich bei 222,5° zersetzten.

0,1510 g enthielten 0,0661 g Au

Gefunden:	Berechnet auf:
I.	$C_5 H_{11} NO_2 H Cl Au Cl_3$
Au 43,11 Proz.	43,06 Proz.

Hierdurch wird weiter der Beweis erbracht, dafs sich beim Erhitzen des Sarkosins mit Methylalkohol und Jodmethyl auf 160° thatsächlich Betain bildet:

$$C_3 H_7 NO_2 + CH_3 J + CH_3 OH = C_5 H_{11} NO_2 HJ + H_2O$$

Bei einem weiteren Versuch der Betaïndarstellung verfuhr ich in der Weise, dafs ich das Sarkosin ohne Zusatz von Methylalkohol direkt mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre 6 Stunden lang auf 160° erhitzte. Nachdem ich das überschüssig zugesetzte Jodmethyl vertrieben hatte, führte ich zunächst das gebildete jodwasserstoffsaure Salz durch Behandeln mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid über und dampfte hierauf die klare, jodfreie Lösung, nach Zusatz von etwas Salzsäure zur Krystallisation ein. Die allmälig ausgeschiedenen weifsen Nadeln befreite ich alsdann durch Absaugen von der Mutterlauge, und reinigte sie durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

Die wässerige Lösung dieser Krystalle lieferte nach Zusatz von Goldchlorid beim freiwilligen Verdunsten blättrig krystallinische Massen von Betaïngoldchlorid welche bei 220,5°—221,° schmolzen.

0,7092 g enthielten 0,3058 g Au

Gefunden:	Berechnet auf:
I.	$C_5 H_{11} NO_2 HCl Au Cl_3$
Au 43,11 Proz.	43,06 Proz.

Die von dem salzsauren Betaïn durch Absaugen getrennte Mutterlauge dampfte ich weiter ein und reinigte die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, wobei ein Teil als schwer löslich (S) zurück blieb.

Die aus der erzielten Lösung, gewonnenen nadelförmigen, farblosen Krystalle lieferten ein Golddoppelsalz (A) von nicht einheitlicher Beschaffenheit. Nur aus der Mutterlauge hiervon schieden sich einheitliche dicke, gelbe Nadeln von dem Schmelzpunkt 220,5° aus, die 42,98 Proz. Au enthielten.

0,32125 g lieferten 0,1381 g Au

Gefunden:	Berechnet auf:
I.	$C_5 H_{11} NO_2 HCl Au Cl_3$
Au 42,98 Proz.	43,06 Proz.

Letztere Krystalle bestanden somit, trotz der abweichenden Krystallform, nur aus Betaïn-Goldchlorid.

Bei der Umkrystallisation des Goldsalzes (A) machte ich die Beobachtung, dafs ein Teil desselben (B) schon im kochenden Wasser schmolz und sich nur schwer darin löste. Ich filtrierte daher die erzielte Lösung von dem geschmolzenem Goldsalze ab, gewann jedoch auch aus dieser Lösung zwei verschiedene Krystallformen:

1. Lange, orangerote, aus Sarkosingoldchlorid bestehende Nadeln von dem Schmelzpunkt 138° und einem Goldgehalt von 45,77 Proz.

0,7307 g gaben 0,3345 g Au.

Gefunden	Berechnet auf
I.	$C_3 H_7 NO_2 H Cl Au Cl_3$
Au 45,77 Proz.	45,87 Proz.

2. Blättrige Krystalle von Betaïn-Goldchlorid vom Schmelzpunkt 230,5°.

0,3759 g enthielten 0,1630 g Au.

Gefunden	Berechnet auf
I.	$C_5 H_{11} NO_2 H Cl Au Cl_3$
Au 43,10 Proz.	43,06 Proz.

Das bereits in heifsem Wasser schmelzende Goldsalz (B) löste ich behufs weiterer Charakterisierung in einer gröfseren Menge kochenden Wassers auf und überliefs dieselbe der freiwilligen Verdunstung. Neben metallischem Gold schieden sich hierbei ölige Tropfen und dicke, gelbe Nadeln ab, welche nach abermaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 98° zeigten. Die geschmolzene Masse wurde, ohne dafs eine vorherige Zersetzung zu beobachten war, bei 200° wieder fest.

0,0369 g dieser Krystalle enthielten 0,0154 g Au = 41,73 Proz. Au.

Gefunden	Berechnet auf
I.	$C_6 H_{13} NO_3 H Cl Au Cl_3$
Au 41,73 Proz.	41,77 Proz.

Die in verdünntem Alkohol schwer löslichen Nadeln lieferten nach Ueberführung in das Golddoppelsalz beim langsamen Verdunsten zunächst blättrige Krystalle von Betaïn-Goldchlorid;

Schmelzpunkt 233°, Goldgehalt 43,20 Proz. Au; alsdann lange, dünne, ebenfalls aus Betaïn-Goldchlorid bestehende Nadeln vom Schmelzpunkt 231,5°, und endlich derbe, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 98°. Die Analyse dieses Goldsalzes ergab folgende Daten:

I. 0,3207 g lieferten 0,1337 g Au
II. 0,2381 g „ 0,0648 g H_2O und 0,1320 g CO_2

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet auf $C_6H_{13}NO_2HClAuCl_3$
C	15,11 Proz.	—	15,29 Proz.
H	3,02 „	—	2,97 „
Au	— „	41,70 Proz.	41,77 „

In der analysierten Verbindung lag somit das Goldsalz des Betaïnmethyläthers vor.

Das Auftreten des Betaïnmethyläthers wurde bereits von Kraut[1]) bei der Behandlung des Glycinsilbers mit Jodmethyl beobachtet.

Aus Vorstehendem geht hervor, dafs bei dem Erhitzen von Sarkosin mit Jodmethyl und Methylalkohol sich nur Betaïn bildet; beim Erhitzen des Sarkosins mit Jodmethyl, ohne Zusatz von Methylalkohol, dagegen neben Betaïn, auch Betaïnmethylester entsteht, ein kleiner Teil des Sarkosins aber unverändert bleibt.

Oxydation des Sarkosins.

Bereits Mylius[2]) hat gelegentlich der Untersuchung des Sarkosinanhydrids einige Angaben über die Oxydationsprodukte des Sarkosins gemacht. Er fand, dafs sich bei der Oxydation des freien Sarkosins in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat Kohlensäure, salpetrige Säure, Salpetersäure und Spuren von Oxalsäure bilden. Da es nicht unwahrscheinlich war, dafs dieser Oxydationsprozefs je nach den Versuchsbedingungen verschieden verläuft, so habe ich diesen Versuch unter Anwendung von salzsaurem Sarkosin wiederholt. Letzteres behandelte ich sowohl in neutraler, wie auch in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat. Eine Lösung von salzsaurem Sarkosin in 50,0 g Wasser versetzte ich zu diesem Zwecke mit einer Lösung von Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung. Hierbei trat anfangs ein schwacher Geruch nach salpetriger Säure und später nach Methylamin auf. Ein mit Jodkaliumstärke-

[1]) Liebig's Annal. Chem. 182, 180.
[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 17, 286.

kleister befeuchtetes, über die Oxydationsmischung gehaltenes Papier färbte sich daher alsbald blau. Sobald die über dem Mangansuperoxydhydrat stehende Flüssigkeit nach längerem Stehen wieder farblos geworden war, filtrierte ich dieselbe von dem Manganschlamm ab, versetzte einen Teil des Filtrates mit überschüssiger Natronlauge, destillierte, fing die übergehenden ammoniakalischen Dämpfe in vorgelegter Salzsäure auf und führte das Destillat in Platindoppelsalze über. Die successive gewonnenen Krystallisationen lieferten bei den Platinbestimmungen folgende Resultate:

I. 0,0173 g enthielten 0,0076 g Pt = 43,90 Proz. Pt.
II. 0,0941 g enthielten 0,0393 g Pt = 41,76 Proz. Pt.
III. 0,1996 g enthielten 0,0838 g Pt = 41,90 Proz. Pt.
IV. 0,03965 g enthielten 0,0150 g Pt = 41,30 Proz. Pt.
V. 0,0450 g enthielten 0,0187 g Pt = 41,55 Proz. Pt.
VI. 0,1869 g enthielten 0,0784 g Pt = 41,90 Proz. Pt.

Da sich für Ammoniumplatinchlorid 43,85 Proz. Pt, für Methylaminplatinchlorid 41,25 Proz. Pt berechnen, so geht aus diesen Zahlen hervor, dafs sich bei der Oxydation des salzsauren Sarkosins in neutraler Lösung in geringen Mengen Ammoniak, als Hauptmenge jedoch Methylamin gebildet hat. Mylius hat bei der Beschreibung der Oxydation des freien Sarkosins das Auftreten dieser beiden Körper nicht erwähnt, sondern berichtet über das Auftreten eines eigentümlich riechenden Zwischenproduktes, welches am Ende der Operation nicht mehr zu bemerken war.

Den zurückbehaltenen Teil des Filtrates vom Manganschlamm untersuchte ich auf Oxalsäure, salpetrige Säure, Salpetersäure und Kohlensäure, von denen jedoch nur die Gegenwart der drei letzteren Verbindungen nachgewiesen werden konnte.

Bei der Oxydation des salzsauren Sarkosins mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung hatten sich somit salpetrige Säure, Kohlensäure und Methylamin, wenig Ammoniak und geringe Spuren Salpetersäure gebildet.

Zur Prüfung des Oxydationsvorganges in alkalischer Lösung löste ich 1 g salzsaures Sarkosin in ungefähr 50,0 Wasser, machte diese Lösung stark alkalisch und fügte darauf Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung zu. Die Entfärbung des Kaliumpermanganats erfolgte hierbei bedeutend schneller, als in neutraler Lösung. Ferner trat bei dieser Art der Oxydation ein

starker Geruch nach Methylamin auf. Die weitere Untersuchung des Oxydationsproduktes geschah wie oben angegeben.

Die Platinbestimmungen lieferten folgende Resultate:

I.	0,2679 g	lieferten	0,1168 g Pt	entsprechend	43,59	Proz. Pt.
II.	0,37685 g	„	0,16455 g Pt	„	43,66	„ Pt.
III.	0,2909 g	„	0,1250 g Pt	„	42,99	„ Pt.
IV.	0,4756 g	„	0,1987 g Pt	„	41,77	„ Pt.
V.	0,3997 g	„	0,1669 g Pt	„	41,75	„ Pt.

Aus diesen Daten geht hervor, dafs sich bei der Oxydation des Sarkosins in alkalischer Lösung mehr Ammoniak bildet, als bei der Oxydation desselben in neutraler Lösung.

Der nicht der Destillation unterworfene Teil des Oxydationsproduktes lieferte eine starke Reaktion auf Oxalsäure, dagegen gaben Jodkaliumstärkekleister und Metadiamidobenzol nur sehr schwache Reaktion auf salpetrige Säure. Salpetersäure konnte ich erst in dem eingedampften Filtrat, und auch hier nur in sehr geringer Menge nachweisen. Kohlensäure war dagegen in reichlicher Menge gebildet worden.

Bei der Oxydation des Sarkosins in alkalischer Lösung ist somit viel Ammoniak, Methylamin, Oxalsäure und Kohlensäure, dagegen sehr wenig salpetrige Säure und Salpetersäure gebildet worden.

Verhalten des Sarkosinhydrochlorids bei der trocknen Destillation.

Nach den Versuchen von F. Mylius[1]) spaltet sich das freie Sarkosin beim Erhitzen über 300° in Kohlensäure, Wasser, Dimethylamin und Sarkosinanhydrid, ohne Abscheidung von Kohle, welche eine tiefer gehende Zersetzung anzeigen würde. Es lag der Gedanke nahe, das salzsaure Sarkosin in derselben Weise zu behandeln, um zu sehen, in welcher Weise diese Umsetzung durch die Gegenwart der Salzsäure beeinflufst wird.

Ich erhitzte zu diesem Zwecke 10,0 g Sarkosinhydrochlorid in einer Retorte, welche ich mit einer sorgfältig abgekühlten Vorlage in Verbindung brachte. Zunächst fing die Masse an zu schmelzen, jedoch trat alsbald eine schwache Bräunung derselben ein. Unter heftigem Aufschäumen destillierte zunächst Wasser über, während zugleich sich dichte, weifse Nebel bildeten. Bei dem weiteren Er-

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 17, 286.

hitzen resultierte, unter Entwicklung stark saurer Dämpfe, ein gelbes Destillat: der Destillationsrückstand nahm hierbei eine braune Farbe an.

Sobald die erste starke Entwicklung von Dämpfen vorüber war, erhitzte ich die in der Retorte restierende Masse stärker und wechselte die Vorlage, da jetzt ein gelbbraunes, leicht erstarrendes Destillat überging.

Auch hierbei traten gleichzeitig weifse Nebel auf. Die Destillation selbst wurde solange fortgesetzt, als noch eine Entwicklung von Dämpfen zu bemerken war.

Bei der Destillation des salzsauren Sarkosins im Wasserstoffstrome machte ich dieselben Beobachtungen, wie bei der direkten Erhitzung; die erzielten Zersetzungsprodukte unterschieden sich nur durch eine etwas hellere Färbung von den direkt gewonnenen. Die Wandungen der Retorte und des oberen Retortenhalses waren mit kleinen und grofsen sechsseitigen, gelblichen Tafeln besetzt, welche sich durch Ueberführung in das charakteristische Platindoppelsalz als Sarkosinanhydrid erwiesen.

Die Analyse dieses Doppelsalzes lieferte im Einklang mit den Angaben von Mylius folgende Resultate:

I. 0,2176 g verloren bei 100° 0,0205 g H_2O.
II. 0,1343 g enthielten 0,0349 g Pt
III. 0,1156 g enthielten 0,03005 g Pt.

	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet auf: $[C_6H_{10}N_2O_2HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$
Pt	25,99 Proz.	25,99 Proz.	—	25,40 Proz.
H^2O	—	—	9,43 Proz.	9,40 Proz.

Das wässerige erste Destillat führte ich ebenfalls in ein Platindoppelsalz über und erhielt dabei sofort einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

Durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser verwandelte er sich in kleine, gelbe, dem Platinsalmiak in Farbe, Form und Art der Abscheidung ähnliche Oktaeder. Bei der Analyse fand sich:

I. 0,1266 g enthielten 0,0550 g Pt
II. 0,2353 g enthielten 0,10299 g Pt.
III. 0.4074 g enthielten 0,1784 g Pt.

	Gefunden: I.	II.	III	Berechnet auf: $(NH_4Cl)_2PtCl_4$
Pt	43,44 Proz.	43,73 Proz.	43,79 Proz.	43,85 Proz.

Das Filtrat jenes gelben Niederschlages dampfte ich weiter ein und erhielt hierdurch kleine, gelbe, hexagonale Blättchen von Methylaminplatinchlorid:

0,0835 g enthielten 0,0350 g Pt

Gefunden:	Berechnet auf:
I.	$(NH_3(CH_3)Cl)_2PtCl_4$
Pt 41,91 Proz.	41,25 Proz.

Aus obigen Daten geht hervor, dafs sich bei der trockenen Destillation des salzsauren Sarkosins, abgesehen von einer reichlichen Abscheidung von Kohle, die bei der trockenen Destillation des freien Sarkosins nach Mylius nicht eintritt, sowie der Abspaltung von Wasser und Chlorwasserstoff, Sarkosinanhydrid, viel Ammoniak und wenig Methylamin bildet. Das Auftreten von Dimethylamin, welches Mylius bei der trockenen Destillation des freien Sarkosins feststellte, war nicht nachzuweisen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Sarkosinhydrochlorid.

In der bereits früher angeführten Arbeit Schultzen's[1]) über die Zersetzungsprodukte des Theïns erwähnt derselbe auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Verbindung $C_3H_7NO_2$; das hierbei resultierende Produkt wird als eine Nitroverbindung des Spaltungsproduktes $C_3H_7NO_2$ angesprochen.

Beilstein[2]) beschreibt hingegen diese Verbindung, ohne jedoch hierfür direkte experimentelle Beweise zu erbringen, als Nitroso-Sarkosin.

Schultzen ging bei der Darstellung der fraglichen Verbindung vom freien Sarkosin aus, indem er in eine konzentrierte Lösung desselben, unter starker Abkühlung, einen Strom salpetriger Säure einleitete.

In eine erwärmte, konzentrierte Lösung des salzsauren Sarkosins leitete ich einen Strom von Salpetrigsäureanhydrid, das ich durch Erhitzen von Salpeetrsäure mit Zuckerlösung gewann. Nach längerem Einleiten vertrieb ich durch gelindes Erwärmen und Durchleiten eines Luftstromes das überschüssige Salpetrigsäureanhydrid und schüttelte die Flüssigkeit mit Aether aus.

---

1) Zeitschrift für Chemie 1867, 616.

2) Handbuch, 3. Aufl. p. 1186.

Von der hierdurch erzielten Lösung destillierte ich einen Teil des Aethers ab und liefs den Rest alsdann freiwillig verdunsten. Letzteres geschah, weil bei Anwesenheit von geringen Mengen Aether in der Wärme eine plötzliche und äufserst heftige Zersetzung der gebildeten Verbindung eintritt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers blieb eine sirupdicke, schwach grünlich gefärbte, selbst im Exsikkator nicht erstarrende Flüssigkeit zurück. Letztere suchte ich durch Ueberführung in das gut krystallisierende Calciumsalz, welches auch bereits von Schultzen dargestellt, jedoch nicht weiter charakterisiert ist, zunächst zu reinigen.

Während Schultzen diese Verbindung für eine Nitroverbindung hält, mufs ich dieselbe als Nitrosoverbindung ansprechen, da dieselbe mit Schwefelsäure und Phenol eine intensive Grün- und dann Blaufärbung giebt, welche beim Verdünnen mit viel Wasser in Rot übergeht. Diese Reaktion führte ich in der Weise aus, dafs ich die fragliche Nitrosoverbindung unter gelindem Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure löste und dann das Phenol hinzufügte.

Um das Calciumsalz dieser Nitrosoverbindung darzustellen, löste ich die sirupartige Masse in Wasser auf, fügte kohlensauren Kalk im Ueberschufs hinzu und erwärmte eine Stunde lang im Wasserbade. Das vom überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalk getrennte Filtrat dampfte ich auf ein kleines Volumen ein und liefs diese Lösung alsdann gut bedeckt an freier Luft stehen, da im Exsikkator die Flüssigkeit meist nur in eine zähe Masse überging, ohne zu krystallisieren, während sich bei freiwilligem Verdunsten an freier Luft lange, dicke Nadeln abschieden. Die von der zähen Mutterlauge befreiten farblosen Nadeln lösten sich leicht in Wasser und konnten durch Umkrystallisieren leicht rein erhalten werden.

Diese Verbindung gab ebenfalls eine starke Nitroso-Reaktion.

Die Analyse lieferte folgende Daten:

0,2089 g verloren bei 100° 0,043 g.

0,2162 g verloren bei 100° 0,0278 g.

0,2089 g lieferten 0,038 g Ca O, auf wasserfreie Substanz berechnet, = 14,70 Proz. Ca.

0,3727 g gaben 55,6 mm N bei 16° und 785 mm.

	Gefunden:			Berechnet auf: $(CH_2N(NO)(CH_3)COO)_2Ca + 2H_2O$
	I.	II.	III.	
H_2O	11,63 Proz.	12,86 Proz.	—	11,61 Proz.
Ca	12,99 „	wasserhalt. Subst.		12,90 „
Ca	14,70 „	wasserfreie Subst.		14,59 „
N	—	—	18,19 Proz.	18,06 „

Da sich diese Verbindung durch die Nitroso-Reaktion als eine Nitroso-Verbindung kennzeichnet, so mufs in derselben eine NO-Gruppe an Stelle des einen Wasserstoffs der in dem Sarkosin enthaltenen Gruppe NH, CH_3 eingetreten sein:

$$\begin{array}{ll} CH.NH\,CH_3 & CH.N(NO)CH_3 \\ | & | \\ CO.OH & CO.OH \\ \text{Sarkosin} & \text{Nitrososarkosin.} \end{array}$$

Zugleich beweist die Bildung des Calciumsalzes unter Anwendung von Calciumcarbonat, dafs der Säurecharakter im Vergleich zu dem des Sarkosins durch den Eintritt der Nitrosogruppe eine Verstärkung erfahren hat, da eine Calciumverbindung des Sarkosins unter diesen Bedingungen nicht entsteht.

Die leichte Bildung des Calciumsalzes des Nitrososarkosins liefs erwarten, dafs auch ein entsprechendes Baryumsalz darzustellen sein würde.

Obschon ich diese Baryumverbindung zu wiederholten Malen in derselben Weise darzustellen versuchte, wie das Calciumsalz, erhielt ich doch stets nur schön ausgebildete Krystalle von Baryumnitrat.

0,7679 g lieferten 0,6903 g $BaSO_4$.
0,5716 g „ bei 20,5° und 753 mm Druck 54 ccm N.

	Gefunden:		Berechnet auf: $Ba(NO_3)_2$
	I.	II.	
Ba	52,80 Proz.	—	52,59 Proz.
N	—	10,53 Proz.	10,33 „

Bei diesen Versuchen blieb nach Abscheidung des Baryumnitrats eine dicke, zähe, nicht krystallisierende Masse zurück, welche mit Phenol und Schwefelsäure zwar noch eine starke Nitroso-Reaktion gab, jedoch auch beim Verreiben mit Alkohol und Aether keine krystallinische Abscheidung der gewünschten Verbindung lieferte.

Nitroso-Sarkosin: $\begin{array}{l} CH_2 . N(NO)CH_3 \\ | \\ CO . OH \end{array}$.

Das freie Nitroso-Sarkosin erhielt ich durch Ausschütteln einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung des reinen Nitroso-Sarkosin-Calciums mittelst Aether. Hierbei blieb nach dem Verdunsten des Aethers stets eine stark saure, ölige Flüssigkeit zurück, welche weder bei längerem Stehen an der Luft noch im Exsikkator krystallinisch erstarrte.

Ich konnte deshalb das Nitroso - Sarkosin selbst nicht näher untersuchen, sondern mufste mich auf die Untersuchung der Salze desselben beschränken. Alkalische Kupferlösung wurde durch das Nitroso-Sarkosin nicht reduziert.

Nitroso-Sarkosin-Kupfer.

$$\left[\begin{array}{l} CH_2\ N(NO)(CH_3) \\ | \\ CO . O \end{array}\right]_2 Cu + 2\,H_2O$$

Eine wässerige Lösung von freiem Nitroso-Sarkosin erwärmte ich zur Darstellung dieses Salzes im Wasserbade mit kohlensaurem Kupfer im Ueberschufs. Die Bildung des Kupfersalzes ging hierbei ohne Schwierigkeiten von statten.

Die neue Verbindung resultierte in schön ausgebildeten, dunkelblauen, rhombischen Prismen.

0,2769 g verloren 0,03004 g H_2O.
0,2769 g lieferten 0,0664 g Cu_2S.
0,3330 g gaben bei 19,4° und 745 mm Druck 49,8 ccm N.

	Gefunden:		Berechnet auf:
	I.	II.	$[CH_2N(NO)(CH_3)COO]_2Cu + 2H_2O$
H_2O	10,85 Proz.	—	10,83 Proz.
Cu	19,13 „	—	18,99 „
N	—	16,80 Proz.	16,80 „

Nitroso-Sarkosin-Nickel.

$$\left[\begin{array}{l} CH_2N(NO)CH_3) \\ | \\ CO . O \end{array}\right]_2 Ni.$$

Die Nickelverbindung des Nitroso-Sarkosins erhielt ich unter Anwendung von Nickelhydroxydul in derselben Weise wie das Kupfersalz.

Das Nitroso-Sarkosin-Nickel krystallisierte aus der konzentrierten Lösung in langen, hellgrünen, federbartartigen Krystallen. In Wasser und Alkohol war dasselbe sehr leicht löslich. Eine Wasserbestimmung bei 100° liefs sich nicht ausführen, da eine Zersetzung der Verbindung eintrat. Die Nickel-Bestimmung führte ich in der Weise aus, dafs ich die Substanz im Tiegel direkt vorsichtig verkohlte, dann mit Salpetersäure eindampfte, glühte und den Rückstand noch wiederholt unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat bis zum konstanten Gewicht glühte.

2,1720 g lieferten 0,5562 g NiO
0,4047 g lieferten 0,1009 g NiO.

	Gefunden;		Berechnet auf:
	I.	II.	$[CH_2N(NO)(CH)_3 - COO]_2Ni$
Ni	20,12 Proz.	19,58 Proz.	20,06 Proz.

Das Nitrososarkosinnickel enthält somit, abweichend von dem Nitrososarkosinkupfer, kein Krystallwasser.

Nitroso-Sarkosin-Silber.

$CH_2N(NO)CH_3).$
|
$CO.OAg$

Bei den Versuchen der Darstellung des Sarkosinsilbers fand ich, dafs eine Isolierung desselben nicht möglich war. Um zu konstatieren, wie sich das Nitroso-Sarkosin in seiner Silberverbindung verhält, brachte ich eine Lösung desselben mit frisch gefälltem kohlensaurem Silber zusammen. Es trat sofort eine Umsetzung, unter Entwickelung von Kohlensäure, ein. Auch hierbei schied sich bei längerem Stehen, schneller noch beim Erwärmen, metallisches Silber ab. Aus der filtrierten, konzentrierten Lösung erhielt ich beim Stehen im Exsikkator etwa 5 mm lange, weiche, seidenglänzende, weifse Nadeln, welche jedoch durch mitausgeschiedenes metallisches Silber noch verunreinigt waren. Diese Nadeln sammelte ich auf einem Filter, löste dieselben in wenig Wasser, versetzte die klare Lösung mit dem dreifachen Volumen Alkohol und dann mit Aether bis zur eintretenden Trübung. Jetzt schieden sich die Nadeln rein weifs, ohne beigemengtes metallisches Silber, aus.

0,1947 g erforderten 8,6 ccm $^1/_{10}$ Normal-Chlornatriumlösung
0,1947 g lieferten 0,12431 g AgCl
0,5372 g erforderten 23,9 ccm $^1/_{10}$ Normal-Chlornatriumlösung
0,2528 g „ 11,3 „ „ „

Gefunden:				Berechnet auf:
I.	II.	III.	IV.	$CH_2N(NO)(CH_3)COOAg$
Ag 47,94	48,05	48,09	48,27	48,00 Proz.

In dieser Verbindung charakterisiert sich somit das Nitroso-Sarkosin ebenfalls als eine einbasische Säure deren saure Eigenschaften wesentlich stärkere sein müssen als die des Sarkosins, von dem eine Silberverbindung überhaupt nicht dargestellt werden konnte.

Verhalten des Nitroso-Sarkosins gegen Goldchlorid-Chlorwasserstoff.

Eine wässerige Lösung des freien, mit Salzsäure versetzten Nitroso-Sarkosins versetzte ich mit Goldchlorid-Chlorwasserstoff im Ueberschufs und liefs die Mischung ohne Erwärmung im Exsikkator verdunsten.

Einen anderen Teil dieser Mischung dampfte ich erst etwas ein und liefs dann diese Lösung ebenfalls im Exsikkator verdunsten. In beiden Fällen erhielt ich goldgelbe, lange Nadeln, welche sich jedoch durch das Ausbleiben der Nitroso-Reaktion, durch ihr Aeufseres und durch den Goldgehalt nur als Sarkosin-Goldchlorid erwiesen.

I. 0,2274 g lieferten 0,1042 g Au
II. 0,1651 g „ 0,0755 g Au

Gefunden:		Berechnet auf:
I.	II.	$C_3H_7NO_2HClAuCl_3$
Au 45,82 Proz.	45,75 Proz.	45,87 Proz.

Ein weiterer Versuch, das Golddoppelsalz der Nitroso-Verbindung durch Zusatz von Alkohol und Aether abzuscheiden, mifslang ebenfalls, da hierdurch metallisches Gold ausgeschieden wurde. Durch die Einwirkung des Goldchlorids auf Nitroso-Sarkosin wird demnach die Nitrosogruppe aus letzterem eliminiert und infolgedessen Sarkosin zurückgebildet.

Verhalten des Nitroso-Sarkosins gegen Platinchlorid-Chlorwasserstoff.

Da sich das Platinchlorid häufig gegen leicht zersetzliche Basen anders verhält, als das Goldchlorid, versetzte ich zur Darstellung eines Platindoppelsalzes eine wässerige Lösung des Nitroso-Sarkosins mit Salzsäure und Platinchlorid-Chlorwasserstoff. Weder durch frei-

williges Verdunsten, noch durch Eindampfen der Lösung erhielt ich jedoch Krystalle, sondern stets nur einen dicken, nicht krystallisierenden Sirup. Diese sirupartige, durch Eindampfen erhaltene Masse löste ich deshalb in Alkohol auf und fällte die Lösung durch Aether aus.

Nach dem Umkrystallieren des hierdurch erhaltenen Niederschlages lieferte die Platinbestimmung dieser Verbindung folgende Resultate:

I. 0,1022 g ergaben 0,04075 g Pt.
II. 0,0926 g „ 0,0378 g Pt.
III. 0,0538 g „ 0,0219 g Pt.

Diese Daten weisen auf Methylaminplatinchlorid, welches 41,25 Prozent Pt. enthält, hin.

Den durch freiwillige Verdunstung erhaltenen dicken Sirup verrieb ich zum Teil mit absolutem Alkohol und erhielt hierdurch ein Platinsalz von folgendem Platingehalt:

0,0595 g lieferten 0,0242 g Pt. = 40,67 Proz. Pt.

	Gefunden:				Berechnet auf:
	I.	II.	III.	IV.	$[NH_3 CH_3 Cl]_2 Pt Cl_4$.
Pt.	39,85	40,82	40,63	40,67	41,25 Proz.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dafs durch die Einwirkung des Platinchlorids eine noch tiefer greifende Zersetzung, als durch Goldchlorid stattfindet, indem hierbei Methylamin abgespalten wird.

Reduktion des Nitroso-Sarkosins.

Behufs Darstellung eines Reduktionsproduktes des Nitrososarkosins behandelte ich das Calciumsalz desselben mit Zinnchlorür, mit Zinn und Salzsäure und mit Zink und Essigsäure.

2 g Nitroso-Sarkosin-Calcium, in wenig Wasser gelöst, erwärmte ich zu diesem Zwecke mit Zinnchlorür im Ueberschufs einige Stunden lang im Wasserbade. Die durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Lösung dampfte ich bis nahezu zur Trockne ein, zog den Rückstand mit starkem Alkohol aus und reinigte die nach dem Verdunsten des Alkohols gewonnenen Krystalle durch Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel. Hierbei erhielt ich lange, farblose Nadeln, welche nicht mehr die Nitroso-Reaktion mit Phenol und Schwefelsäure gaben. Da ferner beim Kochen mit Fehling'scher

Lösung eine Reduktion durch die isolierten Krystalle nicht stattfand, so waren Hydrazine und Hydroxylamin ausgeschlossen.

Eine Chlorbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,3467 g lieferten 0,3973 g Ag Cl.

	Gefunden:	Berechnet auf:
	I.	$C_3H_7NO_2 . HCl$
Cl	28,35 Proz.	28,28 Proz.

Der Schmelzpunkt der fraglichen Verbindung lag bei 169,5°. Mithin war bei der Behandlung des Nitroso-Sarkosins mit Zinnchlorür nur Sarkosinhydrochlorid zurückgebildet, ohne daſs eine Reduktion der Nitrosogruppe stattgefunden hatte.

Um auch die Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi in stark saurer Lösung zu studieren, versetzte ich eine Lösung des Nitroso-Sarkosin-Calciums mit starker Salzsäure und Zinnfolie. Sobald die Einwirkung der Salzsäure auf die Zinnfolie in der Kälte nachlieſs, erwärmte sich, bis die Gasentwickelung aufhörte. Das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Filtrat dampfte ich hierauf bis zur Trockne ein. Der Rückstand gab keine Nitroso-Reaktion mehr, ebensowenig wurde alkalische Kupferlösung reduziert. Beim Umkrystallisieren desselben erhielt ich ebenfalls farblose Nadeln, welche den Schmelzpunkt 170° zeigten. Eine Chlorbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2415 g lieferten 0,2756 g Ag Cl = 28,25 Proz. Cl.

In dem analysierten Produkte lag somit auch hier nur Sarkosinhydrochlorid vor.

Da Emil Fischer[1]) bei der Behandlung der Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung zu Hydrazinverbindungen gelangte, löste ich 1 g freies Nitroso-Sarkosin in 10 g Alkohol, suspendierte in dieser Lösung 8 g Zinkstaub und setzte unter starkem Abkühlen 5 g Eisessig in kleinen Portionen hinzu. Eine starke Temperaturerhöhung konnte ich hierbei nicht bemerken. Als ich jedoch die Lösung des Nitroso-Sarkosins in Alkohol zunächst mit Eisessing und dann erst mit Zinkstaub versetzte, trat eine sehr heftige Reaktion ein, indem unter sehr starker Temperaturerhöhung Stickstoff-Sauerstoffverbindungen entwichen.

Sobald, unter Anwendung des ersteren Verfahrens, die Einwirkung der Säure auf das Zink in der Kälte nachgelassen hatte, er-

[1]) Liebig's Annal. Chem. 199, 281.

wärmte ich gelinde, bis das Reaktionsprodukt keine Nitrosoreaktion mehr lieferte, dagegen Fehling'sche Lösung beim Kochen sehr stark reduzierte.

Auch nach der vollständigen Entfernung des Zinks durch Schwefelwasserstoff wirkte die erzielte Lösung noch sehr stark reduzierend auf alkalische Kupferlösung ein. Trotzdem gelang es mir nicht, hieraus die reduzierend wirkende Verbindung zu isolieren, da sich dieselbe schon beim Stehen der Lösung, schneller beim Eindampfen, vollständig zersetzte. Erwärmte ich eine Probe der nicht mehr reduzierend wirkenden Flüssigkeit gelinde mit Natronlauge, so trat anfangs ein Geruch nach Methylamin auf, der jedoch bald durch einen starken Ammoniakgeruch verdeckt wurde.

In der That enthielt diese Flüssigkeit Ammoniak und Methylamin, wie die Analyse der daraus durch fraktionierte Krystallisation dargestellten Platinsalze bewies.

0,1658 g	lieferten	0,0725 g Pt	entsprechend	43,79	Proz. Pt.
0,3578 g	„	0,1556 g Pt	„	43,48	„ Pt.
0,0491 g	„	0,0207 g Pt	„	42.15	„ Pt.

Die letzte Krystallisation zeigte den Schmelzpunkt 218°, während reines Methylaminplatinchlorid bei 216,5° schmilzt.

Eine Krystallisation mit einem noch geringeren Platingehalt erhielt ich nicht, sodafs eine Rückbildung von Sarkosin ausgeschlossen erscheint.

Da sich durch die Reduktion des Nitroso-Sarkosins mit Zink und Eisessig eine reduzierend wirkende Verbindung bildet, welche sich freiwillig wieder zersetzt, dürfte das Vorhandensein von Hydroxylamin ausgeschlossen sein, da dieses unter jenen Bedingungen beständig ist. Ob jedoch hierbei die Bildung einer Methyl-Hydrazinessigsäure stattgefunden hat, mufs ich, der leichten Zersetzbarkeit jener reduzierend wirkenden Substanz wegen, dahingestellt sein lassen.

Die Nitrosogruppe ist in dem Nitrososarkosin überhaupt nur sehr lose gebunden, da schon ein Kochen der Calciumverbindung mit Salzsäure von 25 Proz. genügt, um unter Entwicklung nitroser Dämpfe Sarkosin zurückzubilden.

0,1466 g eines aus diesem Reaktionsprodukte dargestellten Golddoppelsalzes enthielten 0,0677 g Au.

Gefunden:	Berechnet auf:
I.	$C_3H_7NO_2HClAuCl_3$
Au 46,18 Proz.	45,87 Proz.

Eine entsprechende Zersetzung erleidet das Nitrososarkosin-Calcium, wenn es mit Kalilauge von 15 Proz. erhitzt wird, indem neben Kaliumnitrit hierbei Sarkosin regeneriert wird. Letzteres wurde durch Ueberführung in das Golddoppelsalz (Au 46,02 Proz.) gekennzeichnet.

Verhalten des Sarkosins gegen ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

Die vorstehenden Versuche zur Darstellung eines Hydrazins durch Reduktion des Nitroso-Sarkosins mit Zink und Eisessig haben zwar die Bildung eines reduzierend wirkenden Körpers ergeben, jedoch war es nicht möglich, denselben zu isolieren oder näher zu charakterisieren.

Es erschien nicht ohne Interesse zu sein, zu versuchen, durch Einführung einer Nitrogruppe in das Sarkosin und darauffolgende Reduktion zum Ziel zu gelangen, umsomehr, als Thiele[1]) durch Reduktion des Nitro-Guanidins zu einem Amido-Guanidin und weiterhin zu Hydrazinverbindungen gelangte.

10 g salzsaures Sarkosin verrieb ich zu diesem Zwecke zu einem feinen Pulver und übergofs dasselbe mit einer Mischung aus je 2,5 g rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und 5,0 g konzentrierter Schwefelsäure. Diese konzentrierte Säure wirkte, unter Entwicklung grofser Mengen roter Dämpfe, sehr heftig auf das salzsaure Sarkosin ein. Diese Mischung gofs ich hierauf in 100,0 g kaltes Wasser. Da jedoch hierdurch keine Abscheidung stattfand, neutralisierte ich diese Lösung mit kohlensaurem Baryum und versetzte die filtrierte Lösung bis zur genauen Ausfällung des Baryums mit Schwefelsäure. Aus dieser Flüssigkeit erhielt ich nach dem Filtrieren und Eindampfen ein krystallinisches, schwach gelblich gefärbtes, hygroskopisches Pulver mit dem Schmelzpunkt 164—168°. Chlorbaryum gab in der Lösung dieses Reaktionsproduktes keine Fällung. Konzentrierte Schwefelsäure und Ferrosulfat gaben in der-

[1]) Liebig's Annal. Chem. 270, 1.

selben erst nach längerem Stehen eine braunschwarze Zone. Silbernitrat gab einen gelben Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs von Silbernitrat wieder löste. Letztere Lösung wurde durch Ammoniak weifs gefällt. Auch durch Zusatz von Alkohol und Aether resultierte aus letzterer Lösung ein weifser, krystallinischer Niederschlag. Die Liebermann'sche Reaktion trat hier in derselben Weise ein, wie es Thiele [1]) für Nitro-Guanidin angiebt. Durch Phenol und Schwefelsäure wurde nämlich keine Blaufärbung hervorgerufen, sondern nur eine intensive Grünfärbung, welche beim Verdünnen mit Wasser nicht in Rot, wie bei den Nitroso-Verbindungen, sondern in Gelb überging, welches durch Zusatz von Alkali noch verstärkt wurde.

Zur weiteren Charakterisierung der fraglichen Verbindung führte ich eine Stickstoffbestimmung nach Dumas aus.

0,0990 g lieferten 18 ccm N bei 13,2° und 748 mm = 20,92 Proz. N.

	Gefunden:	Berechnet auf:
	I.	$CH_2N(CH_3)(NO_2)COOH$
N	20,92 Proz.	20,89 Proz.

Nitro-Sarkosin-Silber: $CH^2N(CH^3)(NO^2)$ | COO Ag

Die ammoniakalische Lösung der fraglichen Verbindung versetzte ich mit Silbernitrat und sammelte den hierdurch entstandenen Niederschlag. Eine zweite Probe versetzte ich ohne Ammoniakzusatz mit Silbernitrat, bis der entstandene gelbe Niederschlag sich wieder gelöst hatte, und fällte das Silbersalz alsdann durch Alkohol und Aether.

1. Fiel weifs aus und wurde beim Trocknen gelb.
   0,1378 g ergaben 0,0819 g Ag Cl.
2. Fiel weifs aus und blieb auch beim Trocknen weifs.
   0,3002 g lieferten 0,1785 g Ag Cl.

	Gefunden:		Berechnet auf:
	I.	II.	$CH_2N(CH_3)(NO_2)COOAg$
Ag	44,72 Proz.	44,75 Proz.	44,81 Proz.

Aus diesen Daten geht hervor, dafs bei der Behandlung des salzsauren Sarkosins mit rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eine Nitrogruppe in das Molekül des Sarkosins eintritt.

---

[1]) Liebig's Annal. Chem. 270, 1.

Dieses Nitro-Sarkosin trägt den Charakter einer einbasischen Säure.

Es war mir leider nicht möglich auch noch die beabsichtigte Reduktion dieser Verbindung vorzunehmen, da die Ausbeute an Nitro-Sarkosin nur eine sehr geringe war, und bei Wiederholung der Nitrierungsversuche mit freiem Sarkosin bisher kein Nitrosarkosin gewonnen wurde.

Einwirkung von Benzoylchlorid und von Benzoësäureanhydrid auf Sarkosin. (Methylhippursäure.)

Da die Versuche der Aetherifizierung des Sarkosins ein negatives Resultat gegeben hatten, versuchte ich die Einführung von Säureradikalen in das Sarkosinmolekül, bezugnehmend auf die von Baum[1]) realisierte Darstellung der Hippursäure aus Glykokoll und Benzoylchlorid.

Zu diesem Zwecke löste ich 21 g Sarkosin in wenig Wasser, fügte einige Tropfen Natronlauge hinzu und hierauf einige Tropfen Benzoylchlorid.

Die Mischung schüttelte ich alsdann gut durch, bis dieselbe wieder klar wurde, fügte von neuem Natronlauge und Benzoylchlorid zu, schüttelte abermals durcheinander, bis die Masse klar geworden und wiederholte diese Operationen, bis eine dem angewendeten Sarkosin entsprechende Menge von Benzoylchlorid eingetragen war. Obschon ich hierbei stets darauf achtete, dafs die Flüssigkeit schwach alkalisch reagierte, gelang es mir doch nicht ein Benzoyl-Sarkosin aus derselben zu isolieren.

Glatter realisierte sich die Einführung des Benzoësäureradikals in das Sarkosinmolekül entsprechend den von Th. Curtius[2]) über die Darstellung der Hippursäure gemachten Angaben. Dementsprechend erhitzte ich 4 g Benzoësäureanhydrid in einem Reagiercylinder im Glycerinbade bis zum Schmelzen, trug nach und nach 2 g trockenes, gepulvertes Sarkosin ein und erwärmte hierauf, bis sich die Mischung stark gefärbt hatte. Nach dem Erkalten löste ich die Masse in wenig Wasser, neutralisierte die erzielte Lösung mit Natronlauge und versetzte dieselbe mit wenig Salzsäure. Während bei der gleichen Behandlung der Schmelze des Benzoësäureanhydrids mit

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 19. 502.
[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 17. 1662.

Glykokoll sich die Hippursäure gemischt mit der Benzoësäure direkt abscheidet, trat hier, auch nach längerem Stehen, nur eine Abscheidung von reiner Benzoësäure (Schmp. 121°) ein.

Ich versetzte daher diese Lösung mit mehr Salzsäure, filtrierte die abgeschiedene Benzoësäure ab, schüttelte das Filtrat mit Aether aus und liefs den Aether verdunsten. Als Rückstand verblieb eine farblose, ölige, nicht krystallinisch erstarrende Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich war. Zur Kennzeichnung dieses Reaktionsproduktes versuchte ich Salze desselben darzustellen.

Da die fragliche Verbindung aus wässeriger salzsaurer Lösung durch Aether ausgeschüttelt werden konnte, war die Bildung von Verbindungen mit Mineralsäuren von vornherein ausgeschlossen. Der basische Charakter des Sarkosins war somit auch durch den Eintritt der Benzoylgruppe, ähnlich wie durch den Eintritt der Nitrosogruppe, fast aufgehoben.

Zunächst versuchte ich das Calciumsalz dieser Verbindung durch Sättigung mit Calciumcarbonat darzustellen, erhielt dasselbe jedoch nur in Gestalt eines zähen Sirups, welcher sich leicht in Alkohol löste und durch Zusatz von Aether wieder als eine zähe, weifse Masse abgeschieden wurde.

Einen anderen Teil der wässerigen Lösung der vermeintlichen Methylhippursäure sättigte ich mit Kupfercarbonat und dampfte die filtrierte Lösung zur Krystallisation ein. Nach einigem Stehen resultierten kleine, blaugrün gefärbte Krystalle, welche folgenden Kupfergehalt besafsen:

0,1239 g lieferten 0,0216 g $Cu O$

Gefunden:	Berechnet auf:
I.	$[CH_2 N (CH_3)(C_7 H_5 O) COO]_2 Cu$
Cu 14,08 Proz.	14,13 Proz.

Einen dritten Teil der wässerigen Lösung der fraglichen Methylhippursäure erwärmte ich mit Silbercarbonat, versetzte die erzielte, stark konzentrierte Lösung zunächst mit dem dreifachen Volumen Alkohol und hierauf mit Aether bis zur starken Trübung. Hierdurch schied sich ein flockiger, amorpher, weifser Niederschlag ab, welchen ich sammelte, auswusch und trocknete. Die Silberbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1861 g erforderten 6,2 ccm $^1/_{10}$ Norm.-$Na Cl$.

Gefunden:	Berechnet auf:
I.	$CH_2N(CH_3)(C_7H_5O)COOAg$
Ag 35,99 Proz.	36,00 Proz.

Aus diesen Daten geht hervor, dafs sich bei der Einwirkung von Benzoesäureanhydrid aut Sarkosin eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CH_2 . N(CH_3)(C_7H_5O) \\ | \\ CO . OH, \end{array}$$

bildet, welche wohl als Benzoyl-Sarkosin oder Methylhippursäure anzusprechen sein dürfte. Diese Verbindung tritt als eine einbasische Säure auf; der basische Charakter, welchen das Sarkosin besitzt, ist in derselben durch den Eintritt der Benzoylgruppe vollständig verloren gegangen. Im Vergleich mit der Hippursäure, welche ziemlich schwer löslich ist und gut krystallisiert, zeichnet sich die Methylhippursäure durch leichte Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, die nicht gestattet, dieselbe krystallinich zu erhalten, aus.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Sarkosin. (Methylacetursäure.)

In analoger Weise, wie Th. Curtius[1]) die Acetursäure aus Glykokoll und Essigsäureanhydrid darstellte, versuchte ich die Methylacetursäure zu gewinnen. 4 g Sarkosin wurden zu diesem Zwecke mit 6 g Essigsäureanhydrid und 25 g Benzol 6 Stunden lang auf der Asbestpappe am Rückflufskühler erhitzt. Eine heftige Einwirkung, wie dieselbe von Th. Curtius bei der Darstellung der Acetursäure beobachtet wurde, war hierbei nicht wahrzunehmen. Nach dem Verdampfen des Benzols krystallisierte ich den Rückstand, welcher aus langen, dicken Nadeln bestand, aus heifsem Alkohol um. Es resultierte hierbei ein rein weifses Krystallmehl, welches sich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol löste. Diese Verbindung schmolz bei 134—135° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titriert, verbrauchten 0,2012 g 15,4 ccm oder 0,08624 g KOH, entsprechend dem Molekulargewicht der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2 . N(CH_3)(C_2H_3O) \\ | \\ CO . OH \end{array}$$

[1]) Berichte d. deutschen chem. Ges. 17, 1663.

	Gefunden:	Berechnet:
KOH	0,08624 g	0,0860 g

Durch den Eintritt der Acetylgruppe ist somit der Säurecharakter des Sarkosins verstärkt, da letzteres direkt nicht mit Kalilauge in Wechselwirkung tritt.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,4142 g lieferten 0,2613 g H_2O und 0,690 g CO_2.

	Gefunden: I.	Berechnet auf: $CH_2N(CH_3)(C_2H_3O)COOH$
H	7,00 Proz.	6,87 Proz.
C	45,43 Proz.	45,80 Proz.

Auch diese Zahlen sprechen für die Bildung der Methyl-Acetursäure oder des Acetyl-Sarkosins.

Die Methylacetursäure besitzt nicht die Fähigkeit, sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden, wohl aber mit Basen.

Methylacetursaures Kupfer

$$\left[\begin{array}{l} CH_2N(CH_3)(C_2H_3O) \\ | \\ CO.O \end{array}\right]_2 Cu + H_2O.$$

Da sich aus der durch Sättigung wässeriger Methylacetursäurelösung mit Kupfercarbonat erhaltenen, durch Eindampfen stark konzentrierten Lösung weder direkt, noch nach weiterem Verdunsten im Exsikkator Krystalle abschieden, so fällte ich die Lösung dieses Kupfersalzes durch absoluten Alkohol.

Es schied sich hierdurch ein blaugrünes Pulver ab, dessen Analyse folgende Daten ergab:

0,3110 g verloren bei 100° 0,0164 g H_2O.

0,3110 g enthielten 0,0708 g CuO.

	Gefunden: I.	Berechnet auf: $[CH_2N(CH_3)(C_2H_3O)COO]_2Cu + H_2O$
H_2O	5,27 Proz.	5,27 Proz.
Cu	18,40 Proz.	18,52 Proz.

Methylacetursaures Silber: $\begin{array}{l} CH_2.N(CH_3)(C_2H_3O) \\ | \\ CO.O\,Ag \end{array}$

Die konzentrierte Lösung des durch Digestion mit Silbercarbonat erhaltenen methylacetursauren Silbers versetzte ich zur Abscheidung dieses Salzes zunächst mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols und hierauf mit Aether bis zur bleibenden Trübung.

Nach eintägigem Stehen im Dunkeln hatte sich am Boden des Gefäſses zunächst eine schwach gelblich gefärbte, sirupdicke Flüssigkeit ausgeschieden, die jedoch nach mehreren Tagen zu Krystalldrusen, welche aus mehreren dicken, einzelnen Nadeln bestanden, erstarrte. Die Titration des Silbergehaltes dieser Krystalldrusen lieferte folgendes Resultat:

0,3713 g erforderten 15,6 ccm $^1/_{10}$ Normal NaCl

	Gefunden:	Berechnet auf:
	I.	$CH_2N(CH_3)(C_2H_3O)COO\ Ag$
Ag	45,10 Proz.	45,37 Proz.

Die Methylacetursäure zeigt nach vorstehenden Angaben in ihrem chemischen Verhalten gegen Metalle Aehnlichkeit mit dem Nitroso- und dem Benzoyl-Sarkosin.

Verhalten des Nitroso-Sarkosins gegen Cyanamid.

Da nach den Angaben von Strecker[1]) und Volhard[2]) beim längeren Stehen von Sarkosin mit Cyanamid in alkoholischer Lösung, die mit wenig Wasser versetzt ist, sich Kreatin bildet, erschien es nicht ohne Interesse, zu prüfen, ob sich aus dem Nitroso-Sarkosin mit Cyanamid ein Nitroso-Kreatin bildet. War dieser Versuch von Erfolg gekrönt, so ging hieraus einestheils hervor, daſs auch die Nitrosogruppe einer ähnlichen Verschiebung in ihrer Stellung fähig ist, wie dies bei der Kreatinbildung aus Cyanamid und Sarkosin bei dem Wasserstoffatom der $NH—CH_3$ Gruppe der Fall ist, anderentheils muſste es alsdann auch möglich sein für die beiden von Märker dargestellten Nitroso-Kreatinine die bezüglichen Strukturformeln aufzustellen.

2 g Nitroso-Sarkosins löste ich zu diesem Zwecke in wenig Alkohol, fügte 5 g frisch bereitetes Cyanamid und einige Tropfen Ammoniak zu und lieſs diese Mischung mehrere Tage lang stehen, sie von Zeit zu Zeit gelinde erwärmend und sie mit wenig Alkohol und Ammoniak wieder versetzend. Hierauf dampfte ich diese Mischung vorsichtig bis nahezu zur Trockne ein, fügte wenig Wasser hinzu und schüttelte den Rückstand mit Aether aus, um das noch

[1]) Jahresbericht d. Chemie, Ricker, 1868, 686.
[2]) Jahresbericht d. Chemie, Ricker, 1869, 318.

vorhandene Cyanamid und das unveränderte Nitroso-Sarkosin zu entfernen. Sobald der Aether nichts mehr aufnahm, versetzte ich die restierende Lösung mit Platinchlorid, wodurch ein Niederschlag resultierte, welcher nach dem Umkrystallisieren die charakteristische Form des Platinsalmiaks zeigte und folgenden Platingehalt besafs:

0,5783 g enthielten 0,2532 g Pt entsprechend 43,78 Proz. Pt.

Das Filtrat von diesem Platinsalmiak versetzte ich hierauf mit absolutem Alkohol und Aether, wodurch abermals eine Abscheidung eines Platinsalzes eintrat. Dieses Doppelsalz lieferte nur eine schwache Nitroso-Reaktion, dagegen eine starke Kreatinin-Reaktion mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge. Bei dem Versuch, dasselbe im lufttrocknen Zustande umzukrystallisieren, trat eine Zersetzung ein, indem sich Platin abschied und aus dem Filtrat farblose, durchsichtige Nadeln auskrystallisierten, welche bei 227° unter Zersetzung schmolzen und bei höherem Erhitzen wieder zu einer festen Masse erstarrten. Diese farblosen, durchsichtigen Nadeln löste ich in Wasser auf und versetzte die Lösung von neuem mit Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschufs. Beim Verdunsten erhielt ich lange, dicke Nadeln, welche sich in ihrem Aeufseren genau wie Kreatinin-Platinchlorid verhielten und auch eine Kreatinin-Reaktion, jedoch keine Nitroso-Reaktion gaben. Die Wasser- und Platinbestimmungen lieferten folgende Resultate. Schmelzpunkt 207°:

0,1469 g verloren 0,0081 g H_2O.
0,1469 g enthielten 0,0431 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet auf:
	I.	$[C_4H_7N_3OHCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$
H_2O	5,51 Proz.	5,36 Proz.
Pt	29,33 „	28,96 „
Pt	31,05 „	30,60 „

Ueber das Kreatinin-Platinchlorid liegen Angaben von Liebig[1] und von Johnson[2] vor. Nach Liebig enthält diese Verbindung kein Krystallwasser, während Johnson zwei Moleküle Krystallwasser fand.

Wie aus Nachstehendem hervorgeht, enthielt ein zum Vergleich dargestelltes Kreatinin-Platinchlorid ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser.

[1]) Liebig's Annal. Chem. 62, 308.
[2]) Jahresbericht d. Chemie 1887, 603.

so dafs wohl an der Identität des obigen Platindoppelsalzes mit Kreatinin-Platinchlorid nicht zu zweifeln ist.

Bei der Untersuchung der Mutterlaugen obigen Platindoppelsalzes gelang es mir ebensowenig wie bei der Prüfung der zunächst erzielten Aetherausschüttlung die Gegenwart von Nitrosokreatinin darzuthun. Es war somit unter obigen Versuchsbedingungen nur Kreatin gebildet worden, wie dasselbe ja bereits von Strecker und Volhard direkt aus Sarkosin und Cyanamid dargestellt worden war. Die Nitrosogruppe mufs somit bei dieser Reaktion zunächst eliminiert und Sarkosin zurückgebildet sein, welches seinerseits dann die Bildung von Kreatin, bez. weiter von Kreatinin veranlafste.

Ein aus Kreatinin anderer Provenienz dargestelltes Platindoppelsalz, welches bei 207—210^0 schmolz, lieferte bei der Analyse folgende Werte:

0,3635 g verloren bei 100^0 0,0196 g H_2O und enthielten 0,1056 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet für: $[C_4H_7N_3O, HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$
H_2O	5,39 Proz.	5,36 Proz.
Pt	29,38 „	28,96 „

Darstellung von Kreatin.

Da ich für einige vergleichende Versuche etwas Kreatin als Ausgangsmaterial nötig hatte, so stellte ich dasselbe sowohl aus Fleischextrakt (1 kg) nach dem von Mulder und Mouthann[1]) angegebenen Verfahren, als auch synthetisch dar. Aus 1 kg Fleischextrakt erhielt ich direkt eine Ausbeute von 32,0 g Kreatin = 3,2 Proz.

In den letzten Mutterlaugen waren jedoch noch gröfsere Mengen von Kreatinin und Kreatin vorhanden, welche nicht mehr auskrystallisierten, da die grofsen Mengen anorganischer Salze dieses verhinderten. Diese Mutterlaugen dienten, nach vorsichtigem Eindampfen mit Salpetersäure, zur Gewinnung von Kreatinin.

Ueber die synthetische Darstellung des Kreatins liegen Angaben von Strecker[2]) und Volhard[3]) (aus Sarkosin und Cyanamid)

[1]) Z. f. Chem. 1869, 341.
[2]) Jahresbericht d. Chemie 1868, 686, Ricker.
[3]) Z. f. Chemie 1869, 318.

sowie von Horbaczewski[1]) (aus kohlensaurem Guanidin und Sarkosin) vor.

Da Baumann[2]) bei der Einwirkung von Sarkosin auf salzsaures Guanidin nur ein Doppelsalz von salzsaurem Guanidin und Sarkosin, und kein Kreatin erhielt, so habe ich letztere Synthese wiederholt.

Nach dem von Horbaczewski angegebenen Verfahren erhitzte ich 2 g Sarkosin mit 5 g kohlensaurem Guanidin und 10 g Wasser vorsichtig auf der Asbestpappe, bis die Masse sich schwach färbte, ins Schäumen kam und Ammoniak entwickelte.

In diesem Versuchsstadium enthielt die Flüssigkeit viel Kreatinin und wenig Kreatin.

Zum Nachweis des Kreatins verwandte ich die von Engel[3]) angegebenen Reaktionen mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat, zum Nachweis des Kreatinins die von Weyl[4]) angegebene Reaktion mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge.

Bei weiterem Erwärmen der Lösung des kohlensauren Guanidins und Sarkosins hingegen fand ich viel Kreatin und wenig Kreatinin, sodafs jedenfalls durch die Einwirkung des Ammoniaks das Kreatinin in Kreatin zurückverwandelt wird.

Beim Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Alkohol schied sich nach längerem Stehen das Kreatin ab.

Die vom Kreatin abfiltrierte Flüssigkeit dampfte ich dann wieder ein und erhitzte abermals auf der Asbestpappe bis eine Zeitlang eine starke Ammoniakentwicklung stattgefunden hatte. Durch Zusatz von Alkohol schied sich das gebildete Kreatin alsdann abermals ab. Diese Operationen wiederholte ich so oft, als sich noch Kreatin abschied.

Durch Versetzen der letzten, zuvor neutralisierten Mutterlauge mit konzentrierter Chlorzinklösung und Alkohol resultierte schliefsich noch eine Fällung von Kreatinin-Chlorzink, aus welcher nach dem Auswaschen mit Alkohol, durch Umsetzung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, das Kreatinin selbst gewonnen wurde.

[1]) Jahresbericht d. Tierchemie 1885, 86.
[2]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 7, 1151.
[3]) Jahresbericht d. Chemie, 1874, 839.
[4]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 11, 2175.

Das nach obigen Angaben erhaltene Kreatin lieferte nach dem Umkrystallisieren klare, farblose Krystalle. Eine Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,2538 g lieferten 0,1694 g H_2O und 0,2990 CO_2.

	Gefunden: I.	Berechnet auf: $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$
H	7,42 Proz.	7,38 Proz.
C	32,12 „	32,21 „

Die Analyse des lufttrocknen Kreatinins ergab folgendes:

0,2124 g lieferten 0,1200 g H_2O und 0,3293 g CO_2.

	Gefunden: I.	Berechnet auf: $C_4H_7N_3O$
H	6,28 Proz.	6,19 Proz.
C	42,29 „	42,47 „

Aus diesen Daten geht hervor, dafs sich durch Einwirkung von Sarkosin auf kohlensaures Guanidin thatsächlich Kreatin bildet, dafs jedoch, entsprechend den Angaben von Horbaczewski, hierbei auch Kreatinin als intermediäres Produkt auftritt.

Ueber die Bestandteile des amerikanischen Pfefferminzöles.

Von Fred. B. Power und Cl. Kleber.

(Eingegangen den 14. XI. 1894).

Pfefferminzöle von verschiedener Herkunft sind schon wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen. Indessen beschränkten die meisten Forscher sich darauf, einzelne Bestandteile der ihnen vorliegenden Oele zu isolieren und näher zu charakterisieren, ohne die Auffindung aller Komponenten derselben und damit die vollständige Charakterisierung der verschiedenen Oelsorten anzustreben. So isolierten Flückiger und Power[1]) aus englischem (Mitcham-) Pfefferminzöl ausser dem schon sehr frühzeitig bekannten und wiederholt näher untersuchten Menthol[2]) zwei

[1]) Lond. Pharm. J. Sept. 1880 u. Amer. Pharm. Assoc. Proc. 1881 p. 288.

[2]) Flückiger, Pharmacog. 3. Bd. p. 726; Dumas, Ann. Chem. 6 (1833) p. 252; Blanchet und Sell, Jb. p. 293; Walter, Jb. 28 (1838) p. 312; 32 (1839) p. 288; Oppenheim, Jb. 120 (1861) p. 350; 130 (1864) p. 176 etc.

Terpene von den Siedepunkten 165—170° und 173—176°, sowie ein bei 255—260° siedendes Sesquiterpen. In dem auch bei starkem Abkühlen flüssig bleibenden Teile einer zwischen 210 und 215° siedenden Fraktion aus japanischem Pfefferminzöl vermuteten Bechett und Wright[1]) auf Grund ihrer Analysenzahlen die Gegenwart eines dem Borneol isomeren Körpers $C_{10}H_{18}O$, der wohl gröfstenteils aus dem erst 1881 von Moriga[2]) dargestellten Menthon bestanden haben dürfte, jedenfalls aber noch Menthol enthielt, da er beim Erhitzen mit Zinkchlorid Menthen, $C_{10}H_{18}$, lieferte. Ferner glaubten jene beiden Autoren in der bei 245—255° siedenden Fraktion ein Kondensationsprodukt $C_{30}H_{50}O$ jenes Borneolisomeren in Händen zu haben, das sie nach dem Schema

$$3\,C_{10}H_{18}O - 2\,H_2O = C_{30}H_{50}O$$

entstanden dachten. Die angenommene Formel hat allerdings schon mit Rücksicht auf den Siedepunkt des Körpers sehr geringe Wahrscheinlichkeit; vermutlich lag, wie weiter unten gezeigt werden soll, ein etwas unreines Sesquiterpen vor.

Brühl[3]) glaubte, im Pfefferminzöl ein neues, dem Pinen chemisch nahestehendes, aber 15—20° höher als dieses siedendes Terpen gefunden zu haben, dem er den nicht besonders glücklich gewählten Namen „Menthen“[4]) gab. Wallach[5]) äufserte jedoch, freilich ohne experimentellen Beweis, die Vermutung, dafs dieses „Menthen“, ähnlich wie Brühl's „Lauren“, ein Gemisch bekannter Terpene mit Cineol sei.

Eine ausführliche Untersuchung des russischen Pfefferminzöls wurde von G. Andres und A. Andreef[6]) angestellt; die genannten Autoren fanden darin aufser Menthol, Menthon und nicht näher untersuchten höhersiedenden Bestandteilen Linkslimonen und vermuteten auf Grund ihrer Analysenzahlen in dem bei 158—160° siedenden Teile des Oels die Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$, der allerdings nicht rein dargestellt wurde.

---

1) Chem. Soc. J. 1876, p. 3.
2) Chem. Soc. J. 39, p. 77.
3) Ber. 21, p. 157.
4) Ann. Chem. 252 (1889), p. 94.
5) Die Bezeichnung „Menthen“ ist bereits 1838 von Walter für den aus Menthol erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ benutzt worden.
6) Ber. 25, p. 609.

Da sich uns im Laufe des letzten Jahres Gelegenheit bot, einen gröfseren Posten amerikanischen Pfefferminzkrautes selbst zu destillieren und so in den Besitz unbedingt reinen Pfefferminzöls zu gelangen, so haben wir das so gewonnene Material zu einer ausführlichen Untersuchung benutzt, bei der die Charakterisierung womöglich sämtlicher Bestandteile des Oels angestrebt wurde.

Das von uns destillierte Pfefferminzkraut stammte aus Wayne County im Staate New York und war der erste Schnitt neuer Pflanzen[1]); es erwies sich als vollkommen frei von Beimischungen fremder Kräuter. Einen Teil des Materials erhielten und destillierten wir in ganz frischem Zustande, ein anderer war vorher getrocknet worden. Die Oelausbeute betrug im ersteren Falle 0,34 Proz., im letzteren 0,67 Proz. Es sei übrigens nebenbei bemerkt, dafs die beiden von uns selbst destillierten Oele einen weit reineren und angenehmeren Geruch besafsen, als alle uns zugänglichen amerikanischen Handelssorten; teils mag dies daher rühren, dafs letztere oft mit Hilfe recht primitiver Destillationseinrichtungen hergestellt sind, teils auch daher, dafs manchmal nicht die gehörige Sorgfalt auf die Beseitigung von Unkräutern, wie z. B. Erigeron, verwandt wird, das sich besonders früher häufig in den Pfefferminzplantagen vorfand, während wir ein ausgesucht reines Material benutzten.

Die physikalischen Eigenschaften unserer beiden Oele, sowie zahlreicher anderer, sind aus einer am Ende dieser Arbeit gegebenen tabellarischen Zusammenstellung zu ersehen.

Zur ausführlicheren chemischen Untersuchung benutzten wir das aus trockenem Kraute hergestellte Oel, weil die Handelsprodukte in der Regel aus solchem gewonnen werden. Zunächst unterwarfen wir das Oel einer sehr oft wiederholten fraktionierten Destillation unter Anwendung eines hohen sehr wirksamen Dephlegmators. Während das ursprüngliche Oel erst gegen 200° zu sieden begann, wurden bei fortgesetztem Fraktionieren immer niedrigersiedende Anteile erhalten. Eine sehr kleine Menge ging schliefslich bereits zwischen 30° und 110° über. Beim Schütteln mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit erstarrte diese Fraktion unter

[1]) Die Pfefferminzpflanze ist bekanntlich perennierend, indessen ist schon der Ertrag des zweiten Jahres nur etwa ein Drittel von dem ersten und anscheinend auch von etwas geringerer Qualität.

bedeutender Erwärmung fast völlig zu einer krystallinischen Masse, die abfiltriert, mit Aether gewaschen und zwischen Fliefspapier völlig gepresst wurde. Beim Uebergiefsen mit etwas Wasser und genauem Neutralisieren mit Natronlauge löste die Verbindung sich auf, unter Abscheidung eines farblosen Oeles, das wir, da seine Menge zum Fraktionieren zu gering war, mit alkalischer Permanganatlösung bis eben zur bleibenden Violettfärbung oxydierten. Die vom Braunstein abfiltrierte Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Salpetersäure genau neutralisiert und in drei Portionen mit Silbernitrat fraktioniert gefällt. Die erste Fällung wurde nach dem Auswaschen direkt zur Silberbestimmung benutzt, die dritte in heifsem Wasser ungefähr zur Hälfte gelöst und das aus dem Filtrat beim Erkalten in Nädelchen auskrystallisierende Silbersalz verglüht. Hierbei ergaben:

0,5224 g der ersten Fällung 0,2722 g Ag = 52,1 Proz.
0,3149 g der dritten Fällung 0,2019 g Ag = 64,1 Proz.

Es stimmen diese Zahlen ziemlich gut auf die Silbersalze einer Valeriansäure und der Essigsäure, die 51,7 bez. 64,7 Proz. Silber verlangen würden. Es war somit augenscheinlich, dafs jene zwischen 30 und 110° aufgefangene Fraktion wesentlich aus Acetaldehyd und einem Valeraldehyd bestand. Um genauer zu ermitteln, welcher Valeraldehyd vorlag, haben wir die bei der technischen Rektifikation von über tausend Pfund amerikanischen Pfefferminzöls zu allererst übergehenden Anteile einer fraktionierten Destillation mit Kolonne, Behandlung mit Bisulfitlösung[1]) etc. unterworfen und so mehrere hundert Gramm Aldehyde gewonnen, die sich durch Fraktionieren unschwer in Acetaldehyd und ganz konstant bei 92° siedenden Isovaleraldehyd zerlegen liefsen. Andere Aldehyde als diese beiden waren nicht aufzufinden.

Da uns das Vorkommen dieser Aldehyde ganz besonderes Interesse zu beanspruchen schien, hielten wir es für geboten, noch besonders zu konstatieren, ob dieselben wirklich ursprüngliche Bestandteile des Pfefferminzöles darstellen und nicht etwa erst bei der vielfältigen fraktionierten Destillation aus anderen Verbindungen durch Oxydation entstanden waren; wir versuchten deshalb, sie direkt ohne

---

[1]) Die Reinigung durch fraktionierte Destillation mufs ziemlich weit getrieben werden, da anderenfalls sich die Bisulfitverbindungen der Aldehyde in unfiltrierbarer, gelatinöser Form ausscheiden.

Destillation in dem frischen Oele nachzuweisen. Dabei stellte sich zunächst heraus, daſs dieses auch kleine Mengen freier Säuren enthält, und zwar wurden, als wir 500 g Oel, das mit einer Spur Phenolphtaleïn versetzt war, unter kräftigen Durchschütteln mit wässeriger Normalnatronlauge titrierten, von dieser bis zur bleibenden Rotfärbung 4,6 ccm verbraucht. Die abgetrennte wässerige Salzlösung gab mit Silbernitrat eine Fällung, die 59,4 Proz. Silber enthielt; wahrscheinlich bestehen also die freien Säuren des Pfefferminzöls aus Isovalerian- und Essigsäure, deren Anwesenheit in Anbetracht derjenigen der entsprechenden Aldehyde ja von vornherein wahrscheinlich ist.

Das säurefreie Oel wurde nun dreimal mit einem Gemisch von einem Teil gesättigter Natriumbisulfitlösung und drei Teilen Wasser gut durchgeschüttelt, die vereinigten Ausschüttelungen zur Entfernung suspendierter Oelteilchen mit Petroleumäther behandelt, mit Natronlauge ganz schwach alkalisch gemacht und destilliert. Das Rohr des Destillierkolbens tauchte in ein gekühltes Kölbchen mit alkalischer Permanganatlösung. Es destillierten Oeltropfen über, die sofort eine Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat hervorriefen. Nach Beendigung der Destillation wurde das überschüssige Permanganat mit Ferrosulfat und Schwefelsäure zerstört und die klare, stark saure Flüssigkeit so lange destilliert, als das Uebergehende noch sauer reagierte. Das Destillat verbrauchte zur Neutralisation 6,1 ccm Normalalkali; es wurde dann stark eingedampft und mit Silbernitrat gefällt. Das so gewonnene Silbersalz lieferte pro 0,5450 g Substanz 0,3250 g = 59,63 Proz. Silber, was einer Zusammensetzung aus 61,23 Proz. essigsaurem und 38,77 Proz. isovaleriansaurem Silber entspricht. Es berechnet sich hieraus, daſs die urspünglich angewandten 500 g Pfefferminzöl 0,044 Proz. Acetaldehyd und 0,048 Proz. Isovaleraldehyd enthielten. Der Aldehydgehalt des Oels ist also sehr gering; indessen ist wohl anzunehmen, dass die ursprünglich von der Pflanze produzierten Mengen weit bedeutender sind, aber bei der Destillation des Krautes infolge ihrer Flüchtigkeit und starken Wasserlöslichkeit gröſstenteils verloren gehen. Immerhin beeinflussen die noch vorhandenen kleinen Mengen den Geruch des Oels ziemlich wesentlich, wie ein Vergleich des ursprünglichen und des mit Bisulfit behandelten und wieder gewaschenen Oeles sehr deutlich zeigte.

Es mufs übrigens erwähnt werden, dafs das Vorkommen von Körpern, die schwerlösliche Bisulfitverbindungen geben, im Pfefferminzöl schon früher[1]) beobachtet worden ist, ohne dafs, wegen ihrer kleinen Menge eine gewisse Charakterisierung derselben gelungen wäre.

Auf die aldehydhaltige Fraktion des Pfefferminzöls folgte eine minimale Quantität, die zwischen 100 und 155° überging. Aufser einer kleinen Menge Pinen vermochten wir jedoch daraus keinen bestimmten Körper zu isolieren. Da die Fraktion mit Natrium unter Wasserstoffentwickelung reagierte, vermuteten wir die Anwesenheit von hydroxylierten Verbindungen, etwa Amylalkohol, und kochten daher mit Acetanhydrid, wuschen das Produkt mit Wasser und Sodalösung und erhitzten darauf mit titrierter alkoholischer Natronlauge.

Beim Zurücktitrieren zeigte letztere indessen keinerlei Aenderung ihres Gehaltes, sodafs also die Anwesenheit anderer hydroxylhaltiger Körper, als etwa Wasser, ausgeschlossen erscheint. Da, wie bemerkt, die Menge dieser Fraktion äufserst gering und sie daher für die Zusammensetzung des Pfefferminzöls jedenfalls ganz bedeutungslos war, haben wir an ihre Untersuchung weiter keine Zeit verschwendet.

Eine ziemlich bedeutende Fraktion destillierte zwischen 155 und 170°. Nach dem üblichen Verfahren, Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung[2]), wurde daraus leicht eine starke scheint, dafs hier inaktives (per se oder durch Kompensation des rechts- oder linksdrehenden Kohlenwasserstoffs) Pinen vorlag, da die optische Rotation der anfänglich zwischen 155 und 160°, später krystallinische Ausscheidung gewonnen, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen durch Behandlung mit Piperidin in alkoholischer Lösung glatt das gut krystallisierende, bei 118° schmelzende Piperidylnitrolamin des Pinens lieferte; ebenso leicht liefs sich das entsprechende, bei 123° schmelzende, Benzylnitrolamin gewinnen. Es zwischen 155 und 157° aufgefangenen Fraktion sich, je weiter ihre

---

[1]) Flückiger. Pharm. Chem., 2. Ausg. Bd. II. p. 442; Pharmacographia 2. Ausg. p. 484; Flückiger und Power, Lond. Pharm. J., 11. Sept. 1880.

[2]) Wallach, Ann Chem. 245, p. 251.

Reinigung vorschritt, immer mehr verminderte und schliefslich nur noch — 1° 25′ betrug.

Nach einer vorläufigen Mitteilung hat inzwischen auch Halsey[1]) das Vorkommen von Pinen im Pfefferminzöl beobachtet.

Da der Hauptbestandteil des Pfefferminzöls, das Menthol, bekanntlich durch Wasserabspaltung leicht in Menthen übergeführt werden kann, hielten wir die Anwesenheit des letzteren für sehr wahrscheinlich, umsomehr, als Andres und Andreef, wie oben erwähnt, im russischen Pfefferminzöl das Vorkommen eines allerdings niedriger als Menthen siedenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$ annehmen. Wir arbeiteten daher mit möglichster Sorgfalt eine von 166—168° siedende Fraktion aus unserem Oele heraus und versuchten daraus das zuerst von Kremer's[2]) aus Menthen dargestellte Menthennitrosochlorid, resp. dessen bei 106,5—107° schmelzendes Benzylnitrolamin zu gewinnen, jedoch trotz vielfach wiederholter Versuche mit negativem Erfolg: stets wurden nur kleine Mengen eines Nitrosochlorids erhalten, das jedoch bei der Umsetzung mit Benzylamin ausschliefslich das bei 123° schmelzende Pinenbenzylnitrolamin lieferte. Wir müssen daher annehmen, dafs amerikanisches Pfefferminzöl kein Menthen enthält.

Die um 170° siedenden Fraktionen erwiesen sich als reich an Phellandren, da sie, mit Petroleumäther verdünnt und mit gesättigter Natriumnitritlösung und tropfenweise zugesetzter Essigsäure kräftig durchgeschüttelt, sehr bald eine reichliche krystallinische Ausscheidung gaben, die, rasch abgezogen und zwischen Fliefspapier trocken geprefst, nicht ganz scharf gegen 100° schmolz, also unzweifelhaft aus Phellandrennitrit bestand[3]).

[1]) Proc. Wis. Pharm. Assoc. 1893, p. 90.

[2]) Proc. Am. Pharm. Assoc. 1892, p. 284.

[3]) Wir haben die Gelegenheit benutzt, diese phellandrenhaltige Fraktion auf ihr Verhalten gegen die Beckmann'sche Chromsäuremiskung zu prüfen, die nach v. Baeyer's wertvoller Beobachtung mit Terpinen eine braune, schmierige Ausscheidung giebt*), was wir auch leicht an dem von uns kürzlich genauer untersuchten sogenannten Tereben, welches Terpinen enthält, beobachten konnten. Es zeigte sich, dafs Phellandren durch Chromsäuregemisch ebensowenig verändert wird, als die übrigen von v. Baeyer geprüften Terpene.

*) Ber. 27, p. 815.

Die zwischen 174 und 177° übergehende Fraktion besafs einen intensiv kampherartigen Geruch. Wir verdünnten sie mit Petroläther und behandelten in einer Kältemischung mit trockenem Bromwasserstoff. Es schied sich massenhaft ein tief violett gefärbter krystallinischer Niederschlag aus, der rasch abgesogen und mit Wasser übergossen wurde. Es löste sich hierbei unter sofortiger Abscheidung eines farblosen Oeles, das noch besonders durch die mittelst Permanganates ausgeführte Oxydation zu den schön krystallisierenden, bei 196° schmelzenden Cineolsäure[1]) als Cineol charakterisiert wurde.

Eine besonders sorgfältig herausgearbeitete, von 175—177° übergehende Fraktion besafs von allen Terpenfraktionen das stärkste optische Drehungsvermögen (— 11° 30′ im 100 mm Rohr). Menthol, das gleichfalls stark links dreht, war nicht darin vorhanden, da die Drehung durch längeres Erhitzen mit Natrium und Abdestillieren nicht vermindert wurde. Wir vermuteten daher darin, aufser dem gleich hoch siedenden Cineol, die Gegenwart von Limonen. Indessen konnte, als wir einen Teil desselben in Eisessiglösung bromierten und dann bis zur Trübung mit Wasser versetzten, daraus erst nach langem Stehen ein festes Produkt gewonnen werden, das sich jedoch nach dem Umkrystallieren aus Alkohol durch seinen Schmelzpunkt, 125°, als Dipententetrabromid erwies. Dagegen gewannen wir ohne Schwierigkeit das bei 104° schmelzende Tetrabromid des Limonens, als wir in ein abgekühltes Gemisch von Brom und Eisessig die zu untersuchende Fraktion nicht ganz bis zum Verbrauch des Broms eintropfen liefsen, dann mit schwefliger Säure entfärbten und mit Wasser fällten[2]). Ob das ursprüngliche Oel schon Dipenten enthielt, ist nicht wohl zu unterscheiden, da letzteres sich sowohl aus Limonen als aus Cineol sekundär gebildet haben konnte.

---

1) Wellach und Gildemeister, Anm. Chem. 246, p. 268.

2) Es scheint, dafs dieses umgekehrte Verfahren der Bromierung manchmal leichter die normalen Bromadditionsprodukte liefert, als das gewöhnlich übliche, das Brom dem Kohlenwasserstoff zuzufügen. In letzterem Falle wird nämlich regelmäfsig etwas Bromwasserstoff gebildet, der teils Hydrobromide bilden, teils eine gewisse Menge des noch nicht bromierten Terpens umlagern und so zur Entstehung abnormer, die Krystallisation erschwerender Produkte Veranlassung geben kann. Fügt man dagegen ein Terpen zu überschüssigem Brom, so wird erstens sofort vollständig bromiert, und die so entstehenden gesättigten Verbindungen zeigen keine Neigung zur Umlagerung mehr und sind auch, wenigstens in der Kälte, durch überschüssiges Brom nicht weiter angreifbar.

Nebenbei möchten wir bemerken, dafs unsere Versuche die Vermutung Wallach's bestätigen, dafs das gegen 175° siedende „Menthen" Brühl's lediglich ein Gemisch von Limonen mit viel Cineol ist.

Die Fraktionen, welche wir anfänglich zwischen 177 und 205° erhielten, lösten sich bei fortgesetztem Fraktionieren vollständig in oberhalb und unterhalb dieser Temperaturen siedende Körper auf. Eine zwischen 205 und 209° aufgefangene Fraktion schied bei längerem Verweilen in einer Kältemischung nur wenig Menthol aus; der davon abgetrennte flüssige Teil reagierte beim Erwärmen mit Phenylhydrazin unter Wasserabscheidung, liefs also die Gegenwart von Menthon vermuten. Um dieses bestimmt nachzuweisen, behandelten wir ihn in alkoholischer Lösung mit Natrium; das alsdann durch Wasserzusatz abgeschiedene Oel erstarrte schon bei mäfsiger Abkühlung fast vollständig zu den langen, charakteristischen Nadeln des Menthols. Eine quantitative Bestimmung des im Pfefferminzöl vorhandenen Menthons ist weiter unten mitgeteilt.

Fraktion 209—220°, der Menge nach die bedeutendste von allen, bestand natürlich vorwiegend aus Menthol, das wir durch Ausfrieren, Abpressen und Umkrystallisieren aus Ligroïn leicht rein erhalten konnten; die dabei erhaltenen flüssigen Anteile wurden nach erneutem Fraktionieren den übrigen korrespondierenden Fraktionen zugefügt. — Den Siedepunkt unseres Menthols fanden wir an einem mehrfach geprüften Thermometer ganz konstant zu 215,5° (i. D.) bei 758 mm Druck.

Das nach dem Abdestillieren bis 220° zurückbleibende Oel war ziemlich dickflüssig und dunkel gefärbt, weshalb wir es zunächst mit Wasserdampf abtrieben, wobei etwas Harz zurückblieb. Aus dem übergegangenen Oel konnten zunächst keine konstant siedenden Fraktionen mehr erhalten werden, da wegen des hohen Siedepunkts ein Dephlegmator nicht gut mehr anwendbar war. Indessen schieden die so erhaltenen Produkte selbst bei starkem Abkühlen kein Menthol mehr aus, und es war solches auch durch den Geruch nicht mehr wahrzunehmen. Dagegen liefsen sich diese Fraktionen durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge teilweise verseifen, und das durch Wasser abgeschiedene Oel zeigte nun wieder intensiven Mentholgeruch; es waren also augenscheinlich Mentholester vorhanden. Das ver-

seifte Oel liefs sich jetzt verhältnismäfsig leicht durch Fraktionieren in Menthol und ein ziemlich dickflüssiges, zwischen 270 und 280° überdestillierendes Oel von cedernholzartigem Geruche zerlegen. Wir lösten letzteres in Aether und sättigten unter guter Kühlung mit Salzsäuregas. Als wir dann den Aether an der Luft verdunsten liefsen, schieden sich nach einiger Zeit lange Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glatt bei 118° schmolzen und sich so als das Hydrochlorid des Cadinens charakterisierten.

Bei jeder Destillation dieser hochsiedenden Teile blieb übrigens stets etwas zähes gelbes Harz zurück, wahrscheinlich Polymerisations- und Oxydationsprodukte des Cadinens.[1])

Es mögen hier einige Bemerkungen über eine Anzahl eigentümlicher Farbenreaktionen des Pfefferminzöls Platz finden, die, wie es scheint, zuerst von Flückiger[2]) beobachtet und später von Polenske[3]) genauer studiert worden sind, ohne dafs ermittelt werden konnte, welchem Bestandteile des Oels sie ihre Entstehung verdanken. Versetzt man nämlich Pfefferminzöl, entweder für sich oder besser in Eisessig oder Acetanhydrid gelöst, mit kleinen Mengen Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Brom etc., so treten in der Kälte nach einiger Zeit, schneller, aber weniger rein beim Erwärmen, intensive, aber ziemlich unbeständige rote, blaue oder grüne Färbungen auf, häufig von lebhaften Fluorescenzerscheinungen begleitet. Verschiedene Oelproben geben die Färbungen oft in verschiedener Weise, doch können letztere keineswegs, wie man gemeint hat, zur Unterscheidung der verschiedenen Oelsorten oder zur Entdeckung von Verfälschungen dienen, da sie durch mancherlei zufällige Umstände stark beeinflufst werden. Wir möchten die Vermutung äufsern, dafs der farbstoffbildende Körper hier das Cadinen ist; wenigstens gab diejenige Oelfraktion, aus der wir das Hydrochlorid des letzteren abscheiden konnten, jene Farbenerscheinungen in sehr intensiver Weise, besonders, nachdem sie an der Luft etwas

---

[1]) Das Vorkommen dieses Kohlenwasserstoffs im amerikanischen Pfefferminzöl ist inzwischen auch von Schimmel & Co, konstatiert worden (Schimmel's Bericht, April 1894, p. 42).

[2]) Lond. Pharm. Journ. Feb. 1871: Pharmakognosie, 3. Ausg. p. 725; Pharm. Chem. 2. Ausg., Bd. II, p. 440.

[3]) Pharm. Zeitg. 1890, p. 547: Proc. Am. Pharm. Assoc. 1891, p. 546.

Fortsetzung im Heft IX.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.




ARCHIV
DER
PHARMACIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaction von

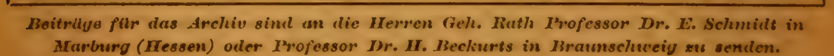
E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 232, Heft 9.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1894.


Beiträge für das Archiv sind an die Herren Geh. Rath Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 31. Januar 1895.

INHALT.

Eingegangene Beiträge.

G. Grützner, Ueber einen krystallisirbaren Bestandteil der Basanacantha spinosa.

Ed. Schaer, Ueber die Einwirkung von Chloralhydrat und Chloralalkoholat auf Stearoptene etc.

W. Autenrieth, Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aromatische Aether.

W. Autenrieth, Ueber einen neuen Indicator: Luteol.

(Geschlossen den 1. Januar 1895.)

verharzt war: aufserdem hat Wallach[1]) bei seiner Untersuchung über das Cadinen unter analogen Bedingungen ganz ähnliche Farbphänomene erhalten.

Um über die Säuren, welche den vorhin erwähnten Menthylestern zu Grunde liegen, sowie etwaige sonstige saure Bestandteile des Pfefferminzöls Aufschlufs zu erhalten, verseiften wir eine gröfsere Menge des letzteren durch Kochen mit alkoholischem Kali, trieben alles Flüchtige mit Dampf ab, übersättigten den Rückstand mit Schwefelsäure und destillierten abermals mit Dampf, solange als das Uebergehende noch sauer reagierte. Das gesamte, durch ziemlich viele Oeltröpfchen getrübte Destillat wurde mit Natronlauge übersättigt wobei es sich auffallender Weise erst nach längerem Erwärmen klärte, dann auf ein kleines Volumen eingedampft und die organischen Säuren durch Schwefelsäure in öliger Form abgeschieden. Dabei zeigte sich nun, dafs diese ölförmigen Säuren nur dann wieder von einer Natriumcarbonatlösung klar aufgenommen wurden, wenn sie frisch und unter Vermeidung von Erwärmung aus ihrer Salzlösung abgeschieden waren; waren sie jedoch aus heifser Lösung abgeschieden worden oder auch nur einige Zeit mit der überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Mutterlauge in Berührung geblieben, so liefs kalte Sodalösung einen Teil ungelöst. Bei der Destillation ging dieser unter 752 mm Druck ganz konstant bei 251,5^0 (i. D.) über und erstarrte beim Abkühlen vollständig zu grofsen, kompakten Prismen, während ein eingesenktes Thermometer die konstante Erstarrungstemperatur 23^0 zeigte. Der durch teilweises Erstarrenlassen und Abgiefsen des flüssig gebliebenen Teils gereinigte Körpers ergab folgende Zusammensetzung:

I. 0,1866 g lieferten 0,5556 g CO_2 und 0,2146 g H_2O, entsprechend 71,08 Proz. C, 9,66 Proz. H.

II. 0,2891 g lieferten 0,7540 g CO_2 und 0,2449 g H_2O, entsprechend 71,13 Proz. C, 9,41 Proz. H.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{10}H_{16}O_2$, die 71,43 Proz. Kohlenstoff und 9,52 Proz. Wasserstoff verlangt. Der Körper besitzt einen schwachen, faden, etwas an Borneol erinnernden Geruch, in Wasser ist er fast nicht löslich, in den gebräuchlichen organischen

---

[1]) Ann. Chem. 238, p. 87.

Lösungsmitteln dagegen fast in jedem Verhältnis. Von kalter Sodalösung wird er, wie erwähnt, nicht aufgenommen, löst sich dagegen langsam in heifser Kali- oder Natronlauge auf. Da er sich hierdurch als Lacton charakterisierte, versuchten wir die zugehörige Oxysäure zu gewinnen, indem wir ihn in der erforderlichen Menge titrierter Natronlage in der Hitze lösten, die Lösung im Scheidetrichter mit Aether überschichteten, durch Eisstückchen gut abkühlten und etwas weniger als die dem angewandten Natron äquivalente Menge verdünnte gleichfalls gut gekühlter Schwefelsäure rasch, aber in kleinen Portionen und unter jedesmaligem Durchschütteln, einfliefsen liefsen. Jeder Säurezusatz verursachte eine Trübung, die sich jedoch sofort im Aether löste. Letzterer wurde darauf schnell abgehoben und durch Aufblasen eines trockenen Luftstroms verdampft. Es blieb eine krystallinische Masse zurück, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol äufserst leicht, in lauwarmem Petroleumäther mäfsig leicht löste und beim Abkühlen aus letzterem in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 93° krystallisierte. In mäfsig warmem Wasser ist die Säure ziemlich reichlich löslich und krystallisiert bei raschem Abkühlen daraus auch wieder unverändert aus; erhitzt man die Lösungen jedoch einige Zeit, so trüben sie sich unter Abscheidung des Lactons; sofort erfolgt dies, wenn man die warme Lösung mit einem Tropfen Salz- oder Schwefelsäure versetzt. Die reine, trockene Säure läfst sich dagegen ganz unverändert aufbewahren. Lösungen derselben oder des Lactons entfärbten Brom in der Kälte nicht, ebensowenig wirkt eine kalte Permanganatlösung darauf ein; es sind mithin in beiden Körpern jedenfalls keine Doppelbindungen vorhanden. Bei Wasserbadtemperatur wird dagegen eine alkalische Lösung des Lactons durch Permanganat allmählich oxydiert; als wir in einem vorläufigen Versuche davon solange zusetzten, bis die Permanganatfarbe etwa 20 Minuten bestehen blieb, dann vom Braunsteinniederschlage abfiltrierten, auf ein kleines Volumen eindampften und ansäuerten, entwickelte sich massenhaft Kohlensäure; Aether entzog dann der Lösung eine krystallinische Säure, die aus Ligroin in nicht ganz scharf bei 90° schmelzenden Nadeln krystallisierte.

0,1401 g dieser Säure gaben 0,3325 g CO_2, 0,1179 g H_2O, entspr. 64,29 Proz. C, 9,35 Proz. H.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{18}O_3$, die 64.52 Proz. Kohlenstoff und 9,68 Proz. Wasserstoff verlangt. Es lag also lediglich unangriffene, und zwar, wie der Schmelzpunkt zeigt, nicht ganz reine Oxysäure vor; faſsbare Oxydationsprodukte, auſser Kohlensäure, konnten wir bisher noch nicht erhalten. Wir beabsichtigen jedoch, die Versuche zur Ermittelung der Konstitution dieses Körpers wieder aufzunehmen, sobald wir in den Besitz genügender Mengen des letzteren gelangt sind; vorläufig möchten wir nur die Vermutung äuſsern, daſs die fragliche Oxysäure aus Menthol durch Oxydation einer der drei im letzteren vorhandenen Methylgruppen zu Carboxyl entstanden sei.

Es blieb nun noch die Untersuchung der übrigen Säuren des Pfefferminzöls übrig, die nach Abtrennung des soeben besprochenen Lactons in Form der Lösung ihrer Natriumsalze vorlagen. Wir verdampften zunächst diese Lösung zur Trockne und führten die Säuren mittelst Alkohol und Schwefelsäure in ihre Aethylester über. Durch fraktionierte Destillation lieſsen sich letztere recht glatt in drei sehr konstant siedende Teile spalten: bei weitem die Hauptmenge destillierte zwischen 74 und 76°, ein kleinerer Teil ging von 134—136° über; Geruch und Siedepunkt lieſsen keinen Zweifel, daſs hier Essigester und Isovaleriansäureester vorlag. Eine sehr geringe Menge ging schlieſslich noch von 221—223° über; eine Analyse derselben gab folgendes Resultat:

0.3870 g lieferten 1,0135 g CO_2, 0,3430 g Wasser, entspr. 71.42 Proz. Kohlenstoff, 9.85 Proz. Wasserstoff. Es berechnet sich daraus die Formel $C_{10}H_{16}O_2$, welche 71.44 Proz. Kohlenstoff und 9.52 Proz. Wasserstoff verlangt. Die zugehörige Säure würde also die Formel $C_8H_{12}O_2$ besitzen. Wir erhielten sie aus dem Ester durch Verseifen und Ausäthern als gelbliches Oel, das nicht zum Erstarren zu bringen war; dasselbe absorbierte lebhaft Brom, doch konnte auch das anscheinend sehr zersetzliche Bromadditionsprodukt nicht in fester Form erhalten werden. Die Säure scheint mit keiner der beiden bisher bekannten Säuren obiger Zusammensetzung, der Diallylessigsäure und der Suberoncarbonsäure, identisch zu sein; wir gedenken, auch ihre Untersuchung nach Beschaffung des nötigen Materials wieder aufzunehmen.

Ueberblicken wir nun nochmals die Resultate der qualitativen Untersuchung des amerikanischen Pfefferminzöles, so finden wir folgende Körper darin nachgewiesen:

1. Acetaldehyd $CH_3 . COH$
2. Isovaleraldehyd $(CH_3)_2 CH . CH_2 . COH$.
3. Essigsäure $CH_3 . CO_2 H$.
4. Isovaleriansäure $(CH_3)_2 CH . CH_2 . CO_2 H$.
5. Pinen (inactiv?) $C_{10} H_{16}$.
6. Phellandren $C_{10} H_{16}$.
7. Linkslimonen $C_{10} H_{16}$.
8. Cineol $C_{10} H_{18} O$.
9. Menthon $C_{10} H_{18} O$.
10. Menthol $C_{10} H_{19} OH$.
11. Menthylacetat $C_{10} H_{19} . C_2 H_3 O_2$.
12. Menthylisovalerianat $C_{10} H_{19} . C_5 H_9 O_2$.
13. Menthylester von $C_8 H_{12} O_2$: $C_{10} H_{19} . C_8 H_{11} O_2$
14. Ein Lacton $C_{10} H_{16} O_2$.
15. Cadinen $C_{15} H_{24}$.

Die Zusammensetzung des Pfefferminzöls ist mithin eine äufserst komplizierte; indessen dürfte wohl die Vermutung berechtigt sein, dafs die meisten seiner Bestandteile untereinander in genetischem Zusammenhange stehen und daher die bei ihrer Erzeugung durch die Pflanze geleistete Arbeit eine verhältnismäfsig einfache ist.

Die quantitative Bestimmung des Menthols in Pfefferminzölen.

Da das Menthol unzweifelhaft der wichtigste Bestandteil des Pfefferminzöls ist, dem letzteres hauptsächlich seine aromatisierenden Eigenschaften, sowie seine medizinische Verwendung verdankt, so war es von besonderem Interesse, eine Methode zu finden, die eine einfache und sichere quantitative Bestimmung desselben ermöglichte. Besonders auch schien es von Wert, den Mentholgehalt von Pfefferminzölen verschiedener Herkunft festzustellen, um so die Möglichkeit zu gewinnen, verfälschte Oele zu erkennen, besonders solche, die durch Ausfrieren eines Teiles ihres Menthols beraubt worden waren, wie es eine leider oft vorkommende betrügerische Handelspraxis ist.

Da aufser Menthol im Pfefferminzöl keinerlei hydroxylhaltige Körper hatten aufgefunden werden können, so erschien es am einfachsten, das Menthol in einen Ester überzuführen und dann die Menge der aufgenommenen Säure zu bestimmen. Es zeigte sich,

dafs eine quantitative Veresterung leicht durch Acetanhydrid zu erzielen ist, ohne dafs, wie wir anfangs befürchtet hatten, dabei Wasserabspaltung unter Bildung von Kohlenwasserstoffen eintritt, wie dies beispielsweise beim Linalool der Fall ist.[1] Zur Kontrolle der Methode stellten wir zunächst folgende Versuche an: 50 g reines Menthol wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid und 5 g frischgeschmolzenem Natriumacetat in einem Kölbchen mit aufgeschliffenem Glaskühler eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, das Produkt nach dem Erkalten mit Wasser geschüttelt und dann solange mit verdünnter Natronlauge gewaschen, bis eine Spur zugesetztes Phenolphtaleïn auch bei andauerndem Schütteln eine leichte alkalische Reaktion anzeigte; das nochmals mit Wasser gewaschene Produkt wurde dann über Chlorcalcium geklärt. Als wir einen Teil des so gewonnenen Oeles destillierten, ging es vom ersten bis zum letzten Tropfen konstant bei 228° (i. D.) unter 762 mm über, war somit ganz reines Menthylacetat. Im 100 mm-Rohr lenkte es den polarisierten Lichtstrahl um — 72° 15′ ab, besitzt also eine weit gröfsere Rotation als Menthol.[2] Von dem nicht destillierten Menthylacetat kochten wir 8,22 g mit 50 ccm alkoholischer Normalnatronlauge eine Stunde lang am Rückflufskühler und titrierten dann das nicht verbrauchte Alkali mit Normalschwefelsäure und Phenolphtaleïn als Indikator zurück. Es waren zur Verseifung verbraucht 41,5 ccm., was 41,5 × 0,198 g = 8,217 g oder 99,9 Proz. Menthylacetat entspricht. Die Acetylierung war also vollkommen quantitativ erfolgt. Um uns zu überzeugen, dafs auch in Gemischen von ähnlicher Zusammensetzung wie Pfefferminzöl dasselbe der Fall ist, behandelten wir ein Gemisch von 40 Proz. Menthol, 25 Proz. Pinen, 25 Proz. Limonen und 10 Proz. Cineol in derselben Weise. 10,20 g des acetylierten Produktes verbrauchten zur Verseifung 23,5 ccm Normalalkali. Da 156 g Menthol 198 g Methylacetat liefern, so ist, um die angewandte Menge des ursprünglichen Mentholgemisches zu finden, 23,54 (0,198—0,156) g von den 10,20 g abzuziehen: nun

[1] Schimmel's Bericht April 1893, p. 36.

[2] Die, soviel wir finden konnten, anscheinend noch nicht bestimmte Drehung des Menthols konnten wir leicht auf die gewöhnliche Weise ermitteln, da dasselbe im Beobachtungsrohr stundenlang im überschmolzenen Zustande verharrt; wir fanden sie so zu —43° 45′ bei einer Sommertemperatur von 31°.

entsprechen 23,5 ccm Normalalkali 3,666 g Menthol, folglich ergiebt sich hieraus ein Gehalt von 39,8 Proz. gegen die angewandten 40 Proz., also gleichfalls recht gute Uebereinstimmung.

Nachdem so die Brauchbarkeit der Methode dargethan war haben wir nach derselben eine grofse Anzahl von Mentholbestimmungen in Pfefferminzölen ausgeführt, darunter viele stets untereinander sehr gut übereinstimmende Parallelversuche. Von den Bestimmungen, die sich auf sonst noch anderweitig in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften geprüften Oele beziehen, haben wir die Resultate der weiter unten gegebenen tabellarischen Uebersicht beigefügt.

Um zugleich die Menge des in Esterform anwesenden Menthols zu ermitteln, verfuhren wir bei den Bestimmungen durchweg nach folgendem Schema:

Ungefähr 20 g Pfefferminzöl (auf Centrigramm genau gewogen) wurden mit 20 ccm Normalnatronlauge[1]) entweder in Kölbchen mit Rückflufskühlern ungefähr eine Stunde gelinde gekocht oder in festverschlossenen starkwandigen Fläschchen ebensolange im siedenden Wasserbade erhitzt und dann das unverbrauchte Alkali zurücktitriert. Jeder Cubikcentimeter verbrauchter Lauge entspricht dann 0,156 g als Ester vorhandenen Menthols. Aus der titrierten Flüssigkeit wurde dann durch reichlichen Wasserzusatz das Oel vollständig abgeschieden, zur Entfernung des Alkohols gut mit Wasser gewaschen und mit dem gleichen Volumen Acetanhydrid und 2 g Natriumacetat im Kölbchen mit aufgeschliffenem Rückflufskühler eine Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Masse erst mit Wasser, dann unter Kühlung mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion, zuletzt nochmals mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und filtriert. Von dem resultierenden Oel wurden dann 8—10 g wie oben, jedoch mit 50 ccm

---

[1]) Zur Bereitung derselben fanden wir es am bequemsten, 23 g Natrium in 950 ccm Alkohol von 95 Proz. zu lösen, mit Wasser auf 1 Liter zu verdünnen und den genauen Titer mit Normalschwefelsäure zu bestimmen.

Die so gewonnene Lauge hält sich weit länger farblos, als die durch Lösen von Natriumhydrat bereitete, vermutlich weil die die Gelb- oder Braunfärbung verursachenden Verunreinigungen des Alkohols (Aldehyd?) durch den nascierenden Wasserstoff zerstört werden.

alkoholischer Normallauge verseift und das unverbrauchte Alkali zurücktitriert.

Da aus 0,156 g Menthol 0,198 g Menthylacetat entstehen, so ist, um die durch Titration gefundene Menge Menthol auf das nicht-acetylierte (esterfreie) Oel zu berechnen, von der zur Verseifung verwendeten Oelmenge pro Cubikcentimeter Alkali 0,042 g abzuziehen; hatten also s g acetyliertes Oel zur Verseifung à Cubikcentimeter Normallauge erfordert, so berechnet sich der Prozentgehalt P an Menthol (freiem und verestertem) zu

$$P = \frac{a . 15,6}{s - (a . 0,042)}$$

Es entspricht dieser Wert allerdings nicht ganz genau dem prozentarischen Mentholgehalt des ursprünglichen Oels, da aus diesem durch die vorhergehende Verseifung die Säuren der Mentholester entfernt worden sind, deren Mischungsverhältnisse nicht bekannt sind; da diese Ester zum weitaus gröfsten Teile aus Menthylacetat bestehen, könnte man sie allerdings unter Zugrundelegung der gefundenen Esterzahl als solches in Rechnung setzen, indessen haben wir, um die Berechnung nicht unnötig zu komplizieren, die obige einfache Formel angewandt, infolgedessen sind alle unten für das „Gesamtmenthol" gegebenen Zahlen um ein Geringes zu hoch, und zwar umsomehr, je esterreicher das Oel war. Der Fehler ist übrigens so gering, dafs er den praktischen Wert der Methode, auf den es hier ja wesentlich ankommt, in keiner Weise beeinträchtigt.

Da das Menthon sich durch Reduktion leicht in Menthol überführen läfst, haben wir die soeben geschilderte Methode auch zur Bestimmung unseres selbstdestillierten Pfefferminzöles benutzt, indem wir in einem Teil desselben nach vorheriger Verseifung den Mentholgehalt bestimmten, einen anderen Teil des verseiften Oels jedoch vorher im doppelten Volumen Alkohol lösten und Natrium bei Siedetemperatur behandelten. Wir erhielten so folgende Mentholzahlen:

Ursprüngliches (esterfreies) Oel	54,5 Proz.
Nach einmaliger Reduktion	67,0 „
„ zweimaliger „	67,3 „

Man darf hiernach wohl annehmen, dafs eine vollständige Ueberführung des Menthons in Menthol stattgefunden hat. Der Prozentgehalt an Menthon würde sich hiernach zu 12,3 Proz. berechnen.

Es erschien uns noch von Interesse, zu prüfen, inwieweit etwa der variierende Mentholgehalt verschiedener Pfefferminzöle in ihrem Siedeverhalten zum Ausdruck gelangen möchte. Wir destillierten daher je 50 ccm einer Reihe von Oelen aus einem 100 ccm fassenden Kölbchen mit hoch angeschmolzenem Seitenrohr aus einem Metallbade möglichst gleichmäfsig in der Weise, dafs etwa pro Sekunde ein Tropfen überging, und mafsen die zwischen je 50° (mit verkürztem, ganz in Dampf befindlichem Thermometer bestimmt) übergehenden Mengen. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle mitgeteilt; zur besseren Uebersichtlichkeit haben wir dieselben bei sieben typischen Oelen in der Weise graphisch dargestellt, dafs die von der Abscissenachse, je zwei Temperaturordinaten und dem dazwischen liegenden Kurventeil abgegrenzten Flächen den in dem betreffenden Temperaturintervalle übergehenden Mengen entsprechen; die an den Kurven stehenden römischen Ziffern korrespondieren mit denen der Tabelle.

Die Abstammung der Oele der Tabelle ist folgende:

I. F. Br. trock.: Unser selbstdestilliertes Oel aus teilweise getrocknetem Kraut von Wayne County N. Y.

I a. F. Br. frisch: Dasselbe aus frischem Kraut.

I b. W. C. N. Y. 92: Oel aus Wayne County N. Y., Ernte 1892.

I c. W. C. N. Y. 93: Dasselbe aus jungen Pflanzen, erster Schnitt 1893.

I d. W. C. N. Y. Troice rectified: von Fritzsche Bros., Garfield, rektifiziertes Oel, Marke F. S. & Co.

I e. V. B. C. M. 93. Oel aus van Buren County, Michigan; neue Pflanzen, erster Schnitt 1893.

I f. W. C. M. 93. Oel aus Wayne County, Michigan, neue Pflanzen, erster Schnitt 1893.

II. St.-J. C. M. 93 I. Oel aus St. Joseph County, Michigan; neue Pflanzen, erster Schnitt 1893.

II a. St.-J. C. M. 93 II. Ebendaher, zweiter Schnitt 1893.

II b. Rose Mitcham: Von einer bedeutenden Destillerie in Michigan bezogen, angeblich von in Amerika durch Kultur verbesserten Mitchampflanzen stammend.

II c. Crystalwhite }
II d. Redistilled } Handelsöle derselben Firma.

III. Oel aus dem Staate Mississippi.

IV. Normales japanisches Pfefferminzöl.

V. Ein teilweise entmentholisiertes japanisches Oel.

VI. Rektifiziertes Mitcham-Pfefferminzöl.

VII. Sächsisches Pfefferminzöl, von Schimmel & Co. aus selbstkultiviertem Kraute destilliert.

Aus den in der Tabelle gegebenen Zahlen kann man folgende allgemeine Schlüsse ziehen:

1. Das spezifische Gewicht des Pfefferminzöles variiert bei 15° C. zwischen 0,903 und 0,916. Die einzige davon gefundene Ausnahme, das Mississippiöl, das ein beträchtlich höheres spezifisches Gewicht aufweist, kann hier nicht in Betracht kommen, da dieses Oel auch seinen übrigen Eigenschaften nach nicht als normal zu betrachten ist.

2. Die optische Drehung des Pfefferminzöls variiert innerhalb ziemlich weiter Grenzen und steht nicht in direkter Beziehung zum Mentholgehalt. Indessen scheint es, dafs man sie für normale Oele als zwischen — 25° und 35° (im 100-Millimeterrohr) liegend annehmen kann.

3. Der Gehalt an verestertem Menthol schwankt zwischen 3,45 und 14,12 Proz.; am höchsten fanden wir ihn bei unseren selbstdestillierten Oelen, wahrscheinlich, weil wir die Destillation des Krautes bis zu seiner völligen Erschöpfung fortgesetzt und so die hochsiedenden Ester und auch das Lacton $C_{10}H_{16}O_2$, dessen Gegenwart die Esterzahl natürlich auch erhöht, vollständig mit übergetrieben haben; in der Technik scheint man dies rationellerweise zu unterlassen, da diese Körper für die aromatisierende Wirkung des Oels nur von geringem Werte sind. Als normale Grenzen für den Gehalt an verestertem Menthol kann man wohl bei nicht rektifizierten amerikanischen Oelen 6—10 Proz. annehmen.

4. Der Gehalt an freiem Menthol ist zwischen 24,2 und 72,7 Proz. schwankend gefunden worden. Sehr zahlreiche an amerikanischen Oelen ausgeführte Bestimmungen haben uns jedoch zu der Ueberzeugung gebracht, dafs Oele, die davon weniger als 40 Proz. enthalten, wie II, IIa und III der Tabelle, entschieden als entmentholisiert anzusehen sind. Mentholreicher als das amerikanische Oel sind das Mitcham-Oel, das sächsische und besonders das japanische. Durch Rektifikation steigt natürlich allgemein der Mentholgehalt, infolge Entfernung von stets im Rohöl vorhandenen harzigen Bestandteilen.

5. Die Resultate der fraktionierten Destillation decken sich im allgemeinen gut mit den übrigen Ergebnissen unserer Untersuchung

Normale amerikanische Oele entsprechen regelmäfsig sehr nahe dem durch Kurve I gegebenen Schema. Eine Entmentholisierung sowohl als eine Rektifikation bewirken eine Erhöhung des Gehaltes an niedriger siedenden Teilen, erstere durch Entziehung von Menthol, letztere durch Beseitigung von Harzen; daher erscheinen die Destillationskurven nach links gerückt, entsprechend Kurve II. Andererseits besitzt das mentholarme, aber ester- und harzreiche, auch dem Geruche nach sehr minderwertige Missisippiöl eine mehr nach rechts liegende Siedekurve III. Das japanische normale (IV) und entmentholisierte (V) Oel, das Mitchamöl (VI) und das sächsische (VII) zeigen, entsprechend ihrem hohen Mentholgehalt, weit steilere, gröfstenteils zwischen 210 und 220° liegende Kurven; die Entmentholisierung des japanischen Oels bedingt wieder eine Verschiebung nach links. — Auffallend abnorme Destillationsresultate geben übrigens auch die Oele IIb, IIc und IId, besonders das erstere (Rose Mitcham), das fast ganz unterhalb 220° destilliert und von dem bis 215° bereits 89 Proz. übergegangen sind, gegenüber 78 Prozent von rektifiziertem Mitchamöl und 57 Proz. rektifiziertem amerikanischen Oel Id. Dem „Rose Mitcham-"Oel fehlt übrigens fast ganz das charakteristische Nebenaroma des Pfefferminzöls indem sein Geruch mehr dem des reinen Menthols ähnelt.

Vielleicht kann die so leicht und rasch ausführbare fraktionierte Destillation, unter Berücksichtigung der hier gegebenen Daten, in vielen Fällen zur Beurteilung der Qualität von Pfefferminzölen dienen; für weit wichtiger in dieser Beziehung halten wir jedoch die exakte Bestimmung des Mentholgehaltes. Nur darf man sich nicht etwa der Meinung hingeben, dafs dieser, allerdings wichtigste Bestandteil des Pfefferminzöles der allein mafsgebende Wertfaktor desselben sei, da der Gesamteffekt eines Oels auf Geruch und Geschmack ganz wesentlich von der mehr oder minder günstigen Kombination aller seiner Bestandteile bedingt ist. Daher besitzen z. B. das geschätzte Mitchamöl und vor allem das unvergleichlich feine sächsische Pfefferminzöl mit Recht einen weit höheren Wert und auch Preis, als das bedeutend mentholreichere japanische Oel, ja selbst höher als reines Menthol.

Garfield, N. J.; Laboratorium von Fritzsche Bros.

Bezeichnung des Oels	Specif. Gew. b. 15° C.	Optische Drehung	Menthol als Ester	Gesammt-menthol	Freies Menthol	Von 50cc Oel destillieren in Cubikcentimetern zwischen								
						u. 200°	200—205°	205—210°	210—215°	215—220°	220—225°	225—230°	230—235°	Rückstand
I. F. Br. trock	0,9140	32°0'	14,12%	59,6%	45,5%	1,3	1,2	4,3	9,4	12,0	9,8	4,5	1,8	6,1
Ia. F. Br. frisch	0,9130	—30°0'	11,25	54,5	43,2	0,6	1,2	5,7	8,5	11,6	9,2	4,2	2,2	6,7
Ib. W. C. N.-Y. 92.	0,9158	—26°45'	9,32	50,1	40,8	1,4	1,8	6,3	10,0	12,9	7,3	2,4	1,8	6,3
Ic. „ „ 93.	0,9110	—32°30'	9,04	55,1	46,1	1,1	1,4	5,0	10,7	13,9	7,6	2,9	1,6	5,4
Id. „ „ F. S. & Co.	0,9110	—32°45'	8,61	59,6	51,0	1,5	3,7	8,8	14,7	12,2	4,2	—	—	5,2
Ie. V. B. C. M. 93	0,9067	—29,20	6,39	50,0	43,6	1,9	5,0	9,4	13,2	12,4	2,3	—	—	5,1
If. W. C. M. 93	0,9135	—28°30'	7,73	58,0	50,3	1,7	1,6	5,5	9,6	12,2	8,9	3,2	3,1	5,8
II. St.-J. C. M. 93 I.	0,9135	— 9°45'	3,63	32,6	28,9	1,9	2,6	12,0	14,0	11,6	4,4	—		3,3
IIa. „ „ 93 II.	0,9083	—19°30'	4,23	35,8	29,6	3,4	7,0	7,6	13,2	10,1	3,3	1,5		4,4
IIb. Rose Mitcham	0,9050	—23°35'	4,37	48,6	44,2	4,4	9,6	13,4	17,1	3,2	—	—	—	2,5
IIc. Crystallwhite	0,9105	—23°55'	6,74	50,9	44,2	1,7	5,8	9,9	15,4	9,4	3,4	—	—	4,1
IId. Redistilled	0,9105	—23°30'	8,59	55,1	46,5	3,3	6,5	8,1	8,8	9,9	5,2	—		8,7
III. Mississipi	0,9250	—13°40'	11,47	35,7	24,2	0,9	0,3	1,2	6,5	16,2	11,8	4,8	2,4	6,6
IV. Japan normal	0,9100	—34°45'	3,45	76,2	72,7	0,7	0,4	3,4	22,0	17,2	2,1	1,0	—	3,5
V. „ entmentholt	0,9030	—31°20'	5,71	60,8	55,1	0,5	1,6	10,2	20,7	12,0	3,3	—	—	2,4
VI. Mitcham	0,9070	27°55'	4,92	58,8	53,9	1,4	0,7	12,2	24,7	8,6	—	—	—	3,7
VII. Sächsisches	0,9100	—26°0'	6,38	67,6	61,2	1,7		10,9	21,3	11,6	2,1	—	—	2,1

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Secrete

mitgeteilt von A. Tschirch.

11. Ueber den Succinit.

Von E. Aweng.

(Eingegangen am 20. November 1894.)

Einleitung.

Es mufs zunächst hervorgehoben werden, dafs Bernstein durchaus keine wissenschaftliche Bezeichnung für eine bestimmte Harzart ist, sondern ein Kollektivname für sehr heterogene Harze, welche sowohl in Betreff ihres geologischen Vorkommens und ihrer geographischen Verbreitung, als auch in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten differieren. Aus der Anzahl heterogener Harze, welche unter dem Namen baltischer Bernstein zusammengefafst werden, sind bisher folgende charakterisierte Arten bestimmt worden: 1⁰. Gedanit (Helm), 2⁰. Glessit (Helm), 3⁰. Stantienit (Piesz), 4⁰. Beckerit (Piesz), 5⁰, Succinit (Helm und Conwentz). Zweck der vorliegenden Arbeit war die Erforschung der chemischen Zusammensetzung des Succinits, der wichtigsten Bernsteinart.

Die Abstammung[1]) des Succinits von *Pinus succinifer* und seine Bildungsweise in verschiedenen Organen dieses Baumes wurde durch Conwentz festgestellt; die chemisch-physikalischen Eigenschaften dieses Harzes hat O. Helm geprüft, und zwar giebt er folgende Charakteristik davon: Das Harz ist durchsichtig, durchscheinend oder nur an den Kanten durchscheinend. In der Farbe herrscht der gelbe Ton vor, jedoch finden sich alle Abstufungen einerseits bis zum hellsten Gelb, andererseits bis zum Orange und Hyacinthrot, ferner braun, violett, grün, wasserhell, auch milchig bis kreideweifs. Die Verwitterungsschicht ist von dunkler Farbe und fest anhaftend. Gegen polarisiertes Licht verhält sich Succinit sehr verschieden; nur wenige Stücke zeigen deutliche Interferenzfarben, hingegen treten diese recht lebhaft bei dem durch Erwärmen und Schmelzen kleiner Stücke zu Platten vereinigten Kunstbernstein hervor. Ebenso kommt die Fluorescenz nur einem kleinen Bruchteil der Stücke zu; übrigens pflegen diese gleichzeitig eine lebhafte Interferenzerscheinung zwischen gekreuzten Nicols zu zeigen. Der Succinit hat einen muscheligen Bruch, ist spröde und fettglänzend. Die Härte beträgt 2 bis nahezu 3, das spezifische Gewicht beträgt 1,05 bis 1,096. Beim

---

[1]) Conwentz, Monographie der baltischen Bernsteinbäume.

Verbrennen riecht er angenehm aromatisch und reizt in hohem Maſse die Schleimhäute des Mundes und der Nase. Es schmilzt bei 250 bis 300°, ohne sich vorher aufzublähen. Destillationsprodukte sind 3 bis 8 Proz. Bernsteinsäure, ein eigentümliches, grünliches, brenzliches, stark riechendes Oel, Kohlensäure, Wasser und Wasserstoff; hingegen bleibt ein leicht zerreiblicher, kotähnlicher Körper, das Bernsteincolophon, zurück. Die Aschenbestandteile betragen 0,08 bis 0,12 Proz. und bestehen aus Kalkerde, Kieselerde, Eisenoxyd und Schwefelsäure. Hinsichtlich des Verhaltens gegen Lösungsmittel bemerkt Helm, daſs Alkohol 20 bis 25 Proz., Aether 20 Proz., Chloroform 20 Proz., Methylalkohol 13 Proz., Schwefelkohlenstoff 4 Proz., Benzin Spuren des Succinits aufnehmen.[1]) Helm stellte auſserdem zahlreiche Elementaranalysen des rohen Succinits an.

Bestimmt auf Succinit sich beziehende Angaben finden sich in der Litteratur sehr wenig. Einzelne beziehen sich evident auf andere Harze. So giebt Schleiden[2]) an, daſs sich Bernstein leicht in Schwefelkohlenstoff löse, wobei Bernsteinsäure zurückbleibe, was für keine der von mir untersuchten Bernsteinsorten zutrifft. Die älteste Angabe, die sich auf Succinit beziehen läſst, rührt von Berzelius her, welcher angiebt, daſs beim Destillieren des in Aether löslichen Anteils des Bernsteins mit Wasser, ein blaſsgelbes, stark nach Pfeffermünz und Rosmarin riechendes Harz übergehe. Berzelius bemerkt ferner, daſs der in Alkohol und in Aether lösliche Anteil des Bernsteins sich mit Alkali verbindet.[3])

Forchhammer hat Elementaranalysen von fossilen Harzen angestellt. Seine Beschreibung dieser Harze stimmt nicht für den Succinit.[4])

Pelletier und Walter studierten die Produkte der trockenen Destillation des Bernsteins, und erwähnen als solche Bernsteinsäure, flüchtiges Oel, Wasser, Chrysen, Succisteren. Die Zusammensetzung der flüchtigen Oele fanden sie übereinstimmend mit derjenigen der Terpene.[5])

Von Schröter liegen Elementaranalysen fossiler Harze vor, welche mehr oder weniger mit dem Succinit vergleichbar sind.[6])

Reich bemerkte beim Destillieren des Bernsteins mit starker Kalilauge, im Destillate einen Körper, der die Eigenschaften des Camphers besaſs und stark nach Pfefferminz roch.[7])

---

1) Helm, Archiv der Pharmacie, 1877 Pag. 229—244,
1878 Pag. 406—503,
1881 Pag. 307—447.

2) Handbuch der botanischen Pharmakognosie 1857.

3) Berzelius Jahresbericht 1829, S. 231.

4) Liebig's Annalen 1842, S. 39.

5) Berzelius Jahresbericht 1845, S. 617.

6) Berzelius Jahresbericht. 1845, S. 330.

7) Archiv der Pharmacie. 1849, Pag. 29.

Bley und Diesel beschäftigten sich wieder mit den Produkten der trockenen Destillation des Bernsteins.[1])

Reich machte die interessante Wahrnehmung, dafs alle, am Ostseestrande des Samlandes gefundenen fossilen Hölzer, Coniferenzapfen, und Braunkohlen Bernsteinsäure enthalten.[2])

Marsson, der sich wieder mit den Produkten der trockenen Destillation des Bernsteins beschäftigte, erwähnt als solche flüchtige Kohlenwasserstoffe, Buttersäure, Metacetonsäure, Essigsäure, Capronsäure, Valeriansäure.[3])

Berthelot und Buignet isolierten den Bernsteincampher durch Destillation mit Kalilauge: sie stellten die Elementarzusammensetzung, die spezifische Rechtsdrehung und die Alkoholnatur dieses Körpers fest, ferner seine Isomerie mit Borneol.[4])

Baudrimont wies im Bernstein organisch gebundenen Schwefel nach,[5]) was Helm bestätigte. Helms Arbeiten sind Seite 661 bereits erwähnt. Als jüngste litterarische Produktion über Bernstein ist noch anzuführen: Moldenbauer: das Gold des Nordens, Danzig 1894, dessen Inhalt die historische Bedeutung des Bernsteins behandelt. —

Botanischer Teil.

Goeppert wies zuerst nach, dafs Succinit von einer vorweltlichen Pinusart: Pinites succinifer stamme; Conventz[6]) charakterisierte noch drei weitere Bernsteinbäume: Pinus silvatica, Pinus Baltica und Pinus cembrifolia. Kein einziger dieser vier Bernsteinbäume steht unserer heutigen Pinus silvestris nahe. Conventz[7]) hat eingehend die Bildung des Bernsteins studiert: Bernsteinbäume sind nicht etwa durch eigenartige Harzbehälter ausgezeichnet, sondern ihr Harz kam in derselben Weise vor, wie das Harz an den heutigen Abietaceen. Was die Bernsteinbäume auszeichnete, war der Umstand, dafs die ihnen so häufig zu Teil werdenden Beschädigungen nicht allein den Harzausflufs, sondern auch die Neuanlage von Harzbehältern wesentlich begünstigte. Diesen Zustand der gesteigerten Harzbildung bezeichnet Conventz als Succinosis, entsprechend der Resinosis[8]).

Normale schizogene Intercellulare treten in Holz und Rinde der Bernsteinbäume auf. Im Holze (Wurzel, Stamm, Aeste) treten vertikale

---

[1]) Pharmaceutische Centralhalle 1849, S. 205.

[2]) Archiv der Pharmacie LIV, S. 155.

[3]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. 1851, S. 227.

[4]) Liebigs Annalen. 1860, S. 244.

[5]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. 1865, S. 310.

[6]) Conventz, Monographie der baltischen Bernsteinbäume. Danzig. 1890. Dort ist auch die Litteratur zufammengestellt.

[7]) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie.

[8]) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie. Harzgallen S. 469, dort S. 219 auch Figur.

und horizontale schizogene Harzcanäle auf, welche untereinander in offener Kommunikation stehen. Zwischen den Längstracheiden kommen hie und da Stränge von Parenchymzellen vor, welche senkrecht verlaufende schizogene Intecellulare einschliefsen, die durchweg viel weiter sind, als die in den heutigen Abietaceen vorkommenden. Aufserdem nimmt Parenchym die Mitte der mehrschichtigen Markstrahlen ein und umgiebt hier ebenfalls einen Harzgang, der in radialer Richtung verläuft und sich direkt centrifugal in die Intercellularen der Rindenstrahlen fortsetzt.

Aufser in den regelmäfsig vorhandenen schizogenen Intecellularen des Holzes und der Rinde kommt das Harz mehrfach in abnormer Weise vor. Einmal findet oft Verkienung statt, anderseits werden die normalen Harzbehälter vermehrt und endlich treten auch ganz abnorme Behälter auf. Lysigene Gänge aus normalem Gewebe bilden sich oft bei den Bernsteinbäumen in der Aufsen- und Innenrinde und bilden einen Ersatz für die schizogenen Behälter, welche durch Borkenbildung abgeworfen werden. In der Innenrinde der Bernsteinbäume tritt, mit Ausschlufs des eigentlichen Korkes, eine völlig lysigene Verharzung ein. Abgesehen von der Rinde, finden sich lysigene Harzbehälter auch im normalen Gewebe des Holzkörpers und endlich auch im Mark.

In manchen Asthölzern der Bernsteinbäume tritt hier und da ein fremdartiges Parenchym auf, welches in anderen Stücken wieder gänzlich fehlt[23]). Dafselbe macht später einen Verharzungsprozefs durch und ist als der Bildungsheerd eines bestimmten und ansehnlichen Teiles der Handelsware des Succinits zu betrachten.

Chemische Untersuchung des Succinits.

Die Ergebnisse früherer Forschung waren lediglich der Nachweis des Borneols, der Bernsteinsäure und des Schwefels, ferner die Erkennung des sauren Charakters des alkohollöslichen Anteils des Succinits. Eingehend studiert waren die Produkte der trockenen Destillation.

Es waren zunächst die Paarlinge des Borneols und der Bernsteinsäure zu erforschen, ferner die Natur und Zusammensetzung des in Alkohol löslichen Anteils des Succinits und des in allen Lösungsmitteln unlöslichen Anteils. Im Jahre 1892 hatte sich Herr K. Sellin im pharmaceutischen Institute der Universität Bern mit der Erforschung des Succinits bereits befafst; derselbe erkrankte jedoch während der Arbeit und starb bald darauf. Herrn Sellin's Notizen fasse ich hier zusammen: Succinit löste sich nicht in wässerigen Alkalien; da ferner ein Auskochen mit Alkohol, wegen

zu heftigen Stofsens sich nicht ausführen liefs, so wurde Succinitpulver in dem Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit 96prozentigem Alkohol behandelt. Es gelang nicht, trotz längere Zeit fortgeführten Extrahierens, eine Probe Succinit von allem in Alkohol löslichen Anteil zu befreien. Das in Alkohol lösliche Harz reagiert sauer: aus alkoholischer Lösung gefällt, löst es sich in 2prozentiger wässeriger Kalilauge. Die Darstellung von Metallsalzen gab keine einheitlichen Verbindungen. Eine Kalischmelze dieses in Alkohol löslichen Succinitanteils enthielt viel Oxalsäure und Bernsteinsäure, dagegen weder Skatol, noch Weinsäure, Citronensäure, Benzoësäure Salicylsäure, Ameisensäure oder Aepfelsäure.

Im Oktober 1893 überliefs mir Herr Prof. Dr. A. Tschirch die Untersuchung des Succinits. Das Material erhielt ich durch gütige Vermittelung des Herrn Professor Dr Conwentz von Herrn Bernsteinwarenfabrikanten F. Jantzen in Danzig. Dasselbe bestand aus kleinen Stücken, Abfall von der Verarbeitung des Succinits. Das spez. Gewicht fand ich bei 1,06 bis 1,08. Der Succinit wurde zunächst im Eisenmörser fein gepulvert und durch ein feines Sieb geschlagen, was ich als eine sehr zeitraubende Arbeit bezeichnen mufs. Das so erhaltene Pulver war von hellgelber Farbe, leicht beweglich, läfst sich überhaupt, was äufseres Aussehen betrifft, am besten mit Lycopodium vergleichen. Schmelzpunktbestimmungen im Kapillarrohre gaben nicht völlig übereinstimmende Zahlen, welche sich zwischen 290° und 300° C. bewegten. Dieses Succinitpulver wurde zunächst mit 96prozentigem Alkohol extrahiert, und da ein Extrahieren im Soxhlet'schen Apparat schon Herrn Sellin keine günstigen Resultate ergeben hatte, so suchte ich den Succinit auf andere Weise zu behandeln. Ich liefs mir eine Blechtrommel, 50 cm hoch, 20 cm breit, mit übergreifendem Deckel anfertigen. Im oberen Drittel derselben hing ein Blechtrichter zur Aufnahme des Succinitpulvers. Der Deckel trug in der Mitte einen Rohransatz zum Einsetzen des Liebig'schen Kühlers. Die Trommel wurde zur Hälfte mit 96prozentigem Alkohol gefüllt, der Blechtrichter mit Succinitpulver beschickt, der Deckel aufgesetzt nnd mit dem Rückflufskühler versehen. Der ganze Apparat wurde im Wasserbade erhitzt. Es gelang auf diese Weise im Verlaufe einiger Wochen eine Probe Succinit soweit zu erschöpfen, dafs der Rück-

stand an Alkohol nichts mehr abgab. Dieser unlösliche Rückstand betrug 70 Proz. des Succinits. Ich werde denselben mit Berzelius als Succinin bezeichnen. Es war zunächst festzustellen, in welchem der beiden Anteile des Succinits, im alkohollöslichen oder im Succinin, sich das Borneol, resp. die Bernsteinsäure befand. Beim Erhitzen des alkohollöslichen Anteils mit wässeriger Kalilauge trat sofort ein starker Borneolgeruch auf. Zum Nachweis etwa durch die Kalilauge abgespaltener Bernsteinsäure wurde die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach übersättigt, filtriert und im Wasserbade zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde zerrieben und mit 96 prozentigem Alkohol in der Wärme behandelt, vom ungelösten Kaliumsulfat abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Der Destillationsrückstand, welcher neben etwas freier Schwefelsäure die etwa vorhandene Bernsteinsäure enthalten mufste, wurde mit Wasser verdünnt, und mit Calciumcarbonat erhitzt; im Filtrate von dem überschüssigen Carbonate erzeugte Eisenchlorid keinen Niederschlag. Es war also beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge keine Bernsteinsäure abgespalten worden. Der gleiche Versuch wurde mit alkoholischer Kalilauge wiederholt, ebenfalls mit negativem Erfolge. Das Succinin wurde seinerseits mit wässeriger Kalilauge erhitzt, wobei kein Borneol frei wurde. Ueberhaupt wird Succinin von wässeriger Kalilauge nicht verändert. Bernsteinsäure liefs sich in der wässerigen Lauge nicht nachweisen.

Das Succinin wurde nun mit 5 prozentiger alkoholischer Kalilauge am Rückflufskühler erhitzt. Nach kurzer Zeit erweichte das Succinin bei dieser Behandlung, und flofs zu einem schwammigen, voluminösen Harzkuchen zusammen. Die alkoholische Lauge färbt sich zugleich gelb von gelöstem Harze. Da die Menge des schwammigen Kuchens, trotz mehrstündigen Kochens, nicht abnahm, so wurde die alkoholische Lauge abgegossen und der Kuchen mit frischer Lauge ausgekocht, aber ohne merklich anderes Resultat. Der bei weitem gröfste Teil des Succinins blieb ungelöst. Ich gofs nun die alkoholische Lauge ab, erhitzte das im Kolben gebliebene Harz mit Wasser zum Lösen etwa gebildeten bernsteinsauren Kalis und vereinigte beide Flüssigkeiten. Neben wenig gelöstem Harze, das sich beim Wasserzusatze ausschied, enthielten dieselben reichlich bernsteinsaures Kalium.

Beim Erkalten der ersten Abkochung des Succinins mit alkoholischer Kalilauge, hatte sich eine nicht sehr beträchtliche Menge Harz abgeschieden, welches ich zunächst untersuchte. Dasselbe löste sich sehr schwierig in Alkohol, etwas leichter in alkoholischer Kalilauge, weder in Aether, noch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol; mittelst verdünnten Alkohols vom anhängenden Kaliumhydroxyd sorgfältig befreit, hinterliefs dasselbe beim Glühen etwas Kaliumcarbonat. Eine Bestimmung des in diesem Körper enthaltenen Kalis, als Kaliumsulfat, ergab einen Gehalt von 2,46 Proz. Kalium. 2,15 g Substanz, bei 105° C. getrocknet, in einer Platinschale verascht und das Kali mit Ammonsulfat in Kaliumsulfat übergeführt, und als solches gewogen, ergaben 0,1179 Sulfat.

Nach vielen Versuchen bemerkte ich schliefslich, dafs sich dieser kalihaltige Körper in einem Gemische von Aether und Alkohol, nach Zusatz einer Spur Schwefelsäure, löste, wobei sich Kaliumsulfat abschied. Filtriert man von letzterem ab, und läfst die Lösung verdunsten, so bleibt ein hellgelbes Harz zurück, welches beim Verbrennen keine Asche hinterläfst. Es erübrigte noch den schwammigen Kuchen zu untersuchen. Behandelt man denselben mit dem oben erwähnten sauren Aether-Alkoholgemisch, so löst sich nur ein äufserst geringer Teil auf. Gepulvert und vom anhaftenden Kaliumhydroxyd befreit, zeigt sich derselbe beim Glühen kalihaltig. Erwähnenswert ist noch, dafs beim Kochen des Succinins mit alkoholischer Kalilauge Schwefel abgespalten wird; taucht man einen blanken Messingdraht in die Lauge, so schwärzt sich derselbe sofort. Verdünnt man etwas die Lauge mit Wasser und fügt Bleiacetat hinzu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei.

In dem alkohollöslichen Anteile des Succinits läfst sich übrigens durch Schmelzen mit metallischem Natrium, und Nachweis des gebildeten Schwefelnatriums mittelst Nitroprussidnatrium oder mittelst einer blanken Silbermünze ebenfalls die Gegenwart von Schwefel feststellen.

Fassen wir die Resultate dieser Vorversuche zusammen, so ergiebt sich, dafs aus dem alkohollöslichen Succinitantheil sich Borneol aber keine Bernsteinsäure isolieren läfst; aus dem Succinin dagegen läfst sich kein Borneol, aber viel (gebundene) Bernsteinsäure abspalten, daneben tritt ein Harz auf, welches unter der Einwirkung

der alkoholischen Kalilauge eine Kaliverbindung und wie es scheint, ein kalihaltiges unlösliches Zersetzungsprodukt liefert.

Von Interesse war es noch, zu prüfen, ob Succinit überhaupt freie Bernsteinsäure enthielt. Zu diesem Zwecke wurde fein gepulverter Succinit einerseits mit Wasser, unter öfterem Umschütteln, einige Monate lang auf dem Trockenschranke, bei circa 30° C. digeriert, das Wasser nahm keine Säure-Reaktion an. Anderseits wurde Succinitpulver mit einer einprozentigen wässerigen Natriumcarbonatlösung bei Zimmertemperatur ebensolange maceriert. Im Filtrate liefs sich keine Bernsteinsäure nachweisen. Der negative Ausfall beider Versuche beweist die Abwesenheit freier Bernsteinsäure in dem von mir untersuchten Succinit.

Alkohollöslicher Antheil des Succinits.

Die alkoholische Lösung reagiert stark sauer auf Lackmus. Im Vakuum eingedampft, hinterläfst sie ein amorphes, gelbes Harz, welches bei stärkerem Erhitzen Borneolgeruch entwickelt. Ich neutralisierte die alkoholische Lösung genau mit Kalilauge und destillierte den Alkohol im Wasserbade ab. Es blieb eine braune, pflasterartige, zu metallglänzenden Fäden ausziehbare Masse zurück, die beim Erkalten spröde wurde, und sich in warmem Wasser vollkommen klar löste, aus dieser Lösung aber durch einen selbst geringen Ueberschufs an Alkali gefällt wird. Mineralsäuren, sowie Kohlensäure, erzeugen in dieser Lösung einen reichlichen, gelatinösen Niederschlag, welcher sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst, stark sauer reagiert. Metallsalzlösungen erzeugen in der wässerigen Lösung dieser Kaliverbindung metallhaltige Niederschläge. Es lag offenbar eine Harzsäure vor, welche ich versuchte rein darzustellen. Zu diesem Zwecke mufste vorerst die Borneolverbindung davon getrennt werden. Berthelot und Buignet hatten aus Bernstein 0,3 Proz. Borneol isoliert. Meine Vorversuche liefsen ebenfalls auf einen geringen Borneolgehalt schliefsen, welcher mit der Menge des in Alkohol löslichen Succinitanteils durchaus nicht in Einklang stand. Es mufste nun zunächst womöglich eine geringe Menge dieser Borneolverbindung isoliert werden. Es fiel mir dabei auf, dafs Benzin, das Lösungsmittel für ätherische Oele, aus dem Succinit nur Spuren löst. Ich macerierte 500 g Succinitpulver zwei Wochen lang mit dem mehrfachen Volumen Petroläther (Siedep. 50°), filtrierte

ab, und destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab. Es blieb ein kaum gelb gefärbtes, wasserklares Harz zurück. Eine Probe desselben mit wässeriger Kalilauge erhitzt, entwickelte einen intensiven Borneolgeruch. Krystallisationsversuche mit dieser Verbindung aus Aether, Aceton, verdünntem Alkohol gaben negative Resultate; das Harz blieb immer, nach Verdunsten des Lösungsmittels, als klarer Firnis zurück. Dasselbe löst sich schon in 50 prozentigem Alkohol, zu einer neutral reagierenden Lösung; es löst sich ebenfalls in 5 prozentiger wässeriger Kalilauge, eine Eigenschaft welche der Harzsäure, die neben demselben den alkohollöslichen Succinitanteil ausmacht, nicht zukommt.

Borneolverbindung.

Die Ausbeute mit Benzin betrug circa 2 Proz. des Gewichts des Succinits. Um den Paarling des Borneols zu bestimmen, wurde die Borneolverbindung in 5 prozentiger wässeriger Kalilauge gelöst, und die Lösung destilliert, bis der Kolbeninhalt keinen merklichen Borneolgeruch mehr zeigte. Ich erhielt auf diese Weise ein trübes wässeriges Destillat, aus welchem sich das Borneol mit Petroläther ausschütteln liefs. Beim Verdunsten des Petroläthers blieb das Borneol in sechsseitigen farblosen Blättchen zurück. Im Destillierkolben hatte sich während der Destillation folgender Vorgang abgespielt. Die anfangs klare Lösung trübte sich bald beim Kochen, infolge Ausscheidung eines Harzes, welches zu einer oben aufschwimmenden Scheibe zusammenflofs. Ich gofs nun die erkaltete wässerige Lauge ab, und untersuchte diese zunächst für sich. Wie aus den Vorversuchen bekannt, war auf Bernsteinsäure keine Rücksicht zu nehmen. Es konnten aber flüchtige Säuren aus der Borneolverbindung abgespalten worden sein. Die Lauge wurde mit Phosphorsäure übersättigt und abdestilliert. Das Destillat reagierte neutral. Der Paarling des Borneols konnte nur in dem bei der Verseifung abgeschiedenen Harze bestehen. Dasselbe löste sich in warmem Wasser klar auf; Kohlensäure schied aus dieser Lösung einen gelatinösen Niederschlag aus, welcher in alkoholischer Lösung, Lackmus deutlich rötete. Da die Borneolverbindung selbst neutral reagierte, so war entschieden diese durch Verseifung abgespaltene Harzsäure als der Paarling des Borneols anzusehen. Abfiltriert und bei 105 ° C getrocknet, schmolz dieselbe im Capillarrohr bei 115 ° C

Die wässerige Lösung des Kalisalzes dieser Säure wird durch einen geringen Ueberschufs an Alkali gefällt. Ich stellte diese Harzsäure bei Seite, um sie später mit der Harzsäure zu vergleichen, welche neben der Borneolverbindung in überwiegender Menge den alkohollöslichen Succinitantheil ausmacht.

Borneol. $C_{10}H_{18}O$.

Zur Identifizierung des Borneols isolierte ich zuerst eine gröfsere Menge dieses Körpers, indem ich nach der von Berthelot und Buignet angewandten Methode direkt von Succinit ausging. Drei Kilogramm Succinitpulver wurden mit 750 g Kaliumhydroxyd und viel Wasser im Beindorff'schen Destillierapparat so lange erhitzt, bis der Blaseninhalt nur mehr schwach den Borneolgeruch zeigte. Ein Teil des Borneols ging in das wässerige Destillat über, und wurde mit Petroläther ausgeschüttelt; der gröfste Teil setzte sich im Kühlrohre krystallinisch ab und wurde mit Petroläther ausgelaugt. Beim Verdunsten des Petroläthers erhielt ich ca. 7 g Borneol in sechsseitigen, farblosen Blättchen. Dieselben wurden zwischen Filtrierpapier abgeprefst und zweimal aus Aether umkrystallisiert, um die letzten Spuren des hartnäckig anhaftenden Petroläthers zu entfernen. Schliefslich wurden die Krystalle in einer langen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre sublimiert, wobei sich das Borneol im oberen Teile der Röhre als schneeweifse Masse ansetzte. Dieselbe verweilte noch einige Tage im Exsikkator über Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt, im Capillarrohre bestimmt, war 184° C.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd ergab:

0,1865 Substanz lieferten 0,5316 CO_2 und 0,1972 H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_{18}O$		Gefunden:
C	77,92	77,69 Proz.
H	11,68	11,74 Proz.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult gab folgende Resultate:

Phenol	Substanz	Depression
16,23	0,7200	2°,15

Daraus resultierte ein Molekulargewicht = 156,5

für $C_{10}H_{18}O$ berechnet: = 154.

Ich versuchte nun zu bestimmen, ob Borneol oder Isoborneol vorlag. Nach Bertram und Wallbaum[1]) ist Isoborneol so

[1]) Separatabdruck aus Journ. f. prakt. Chemie B. 49.

leicht flüchtig, dafs eine Schmelzpunktsbestimmung nur in geschmolzener Capillare gelingt. Das Succinitborneol zeigt dieses Verhalten nicht. Es schmilzt fast vollständig, bevor es anfängt zu sublimieren. Isoborneol giebt aufserdem mit Chloral eine aus Petroläther leicht krystallisiert zu erhaltende Verbindung. Borneol aus Succinit wurde, nach der von Bertram und Wallbaum angegebenen Methode, mit 2 Teilen Chloral eine halbe Stunde auf 30° erhitzt, das ganze mit Petroläther aufgenommen, die Lösung mit lauwarmem Wasser ausgeschüttelt zum Entfernen überschüssigen Chlorals, und der Petroläther abdunsten lassen. Es blieb eine amorphe, dicke Masse zurück, welche, in einer Kältemischung abgekühlt, nicht krystallisiert, auch nicht bei längerem Stehen. Das aus dem Succinit isolierte Borneol ist also kein Isoborneol. Den Rest des Succinitborneols löste ich in 10 ccm Alkohol und prüfte die Lösung im Polarisationsmikroskope. Ich konnte nur eine schwache Rechtsdrehung konstatieren.[1])

Ich versuchte nun den alkohollöslichen Succinitanteil von der Borneolverbindung zu trennen. Behandeln mit Petroläther führte nicht zum Ziele, weil das ganze darin erweichte zu einer zusammenbackenden Masse, ohne dafs sich viel löste. Folgendes Verfahren gab mir bessere Resultate: Das alkoholische Harz wurde mit Hilfe vorsichtig zugesetzter Kalilauge in 70proz. Alkohol gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert; der gröfste Teil des Harzes schied sich aus, während die leichter lösliche Borneolverbindung in Lösung blieb. Bei Wiederholung dieser Prozedur erhielt ich eine, von Borneol freie Harzsäure, was sich dadurch zu erkennen gab, dafs eine Probe mit Kalilauge gekocht, keinen Borneolgeruch mehr entwickelte. Diese borneolfreie Harzsäure verhielt sich wie ein einheitlicher Körper, Lösungsmitteln gegenüber. Ich habe dieselbe als Succinoabietinsäure bezeichnet.

Succinoabietinsäure: $C_{80}H_{120}O_5$.

Krystallisationsversuche mit dieser Säure gaben anfänglich wenig erfreuliche Resultate. In verdünntem Alkohol (0,83 sp. G.) in der Wärme gelöst, schied sich die Säure beim Erkalten als schmierige Masse wieder aus. Ich löste dieselbe in kaltem 96proz.

[1]) Berthelot und Buignet gaben eine spez. Drehung von + 4°,5 an.

Alkohol und fügte Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzu. Nach längerem Stehen im Keller hatte sich der gröfste Teil der Harzsäure am Boden und an den Wänden des Gefäfses zu einer zusammenhängenden Schicht von amorphen Tropfen abgeschieden. Wiederholen des Verfahrens und Abkühlen in Eis gab gelbliche Krusten ohne deutliche Krystallform. Ich löste nun die Säure in Alkohol (0,83), welcher 1 Proz. aufnimmt, und leitete trockenes Salzsäuregas durch die Lösung, bis kein Gas mehr absorbiert wurde. Nach zwei Tagen hatte sich ein schwach gelbliches, krystallinisches Pulver abgeschieden, welches abfiltriert, gewaschen, bei 105° C. getrocknet, im Kapillarrohr bei 145° C. schmolz. Die amorphe Säure schmilzt bei 125° C. Diese Säure zeigt noch, beim Schmelzen mit metallischem Natrium, eine schwache Schwefelreaktion. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, nicht in Petroläther allein, wohl aber nach Zusatz von 5 Proz. Alkohol (96 Proz.).

Verbrennungen der bei 105° C. getrockneten Säure mit Bleichromat gaben folgende Resultate:

I.	0,1931 g Substanz gaben	0,5845 g CO_2	und	0,1818 H_2O
II.	0,2350 g „ „	0,7066 g CO_2	„	0,2322 H_2O
III.	0,2050 g „ „	0,6199 g CO_2	„	0,1989 H_2O
IV.	0,1882 g „ „	0,5654 g CO_2	„	0,1783 H_2O
V.	0,2641 g „ „	0,7996 g CO_2	„	0,2495 H_2O
VI.	0,2280 g „ „	0,6908 g CO_2	„	0,2178 H_2O
VII.	0,2640 g „ „	0,8009 g CO_2	„	0,2494 H_2O

woraus sich ergiebt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C	82,54 —	82,00 —	82,43 —	81,93 —	82,54 —	82,63 —	82,72	Proz.
H	10,46 —	10,97 —	10,78 —	10,52 —	10,48 —	10,61 —	10,49	„

Berechnet für die Formel $C_{80} H_{120} O_5$

C 82,75

H 10,34

Ich stellte mir nun das neutrale Kalisalz dieser Säure dar, löste dasselbe zu 3 Proz. in 70proz. Alkohol, und fällte diese Lösung auf dem Wasserbade mit einer 3proz. Lösung von Silbernitrat in 70proz. Alkohol; auf gleiche Weise stellte ich das Bleisalz dar. Beide Niederschläge fielen amorph, von weifser Farbe aus. Dieselben wurden mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, erst bei 40° C., dann bei 105° C. getrocknet.

Silbersuccinoabietinat.

Dasselbe ist, getrocknet, weifs, mit einem sehr leichten Stiche ins Gelbe. Es schwärzt sich am Lichte, hält sich aber im Dunkeln unverändert. Eine Silberbestimmung nach Fresenius gab:

I. 15,80 Proz. Ag
II. 15,85 „ „

Berechnet für $C_{80}H_{118}Ag_2O_5$ = 15,71 Proz. Ag.

Die Elementaranalyse mit Bleichromat und Kaliumbichromat gab:

I. 0,2850 g Substanz gaben 0,7206 g CO_2 und 0,2250 H_2O
II. 0,3050 g „ „ 0,7839 g CO_2 „ 0,2471 H_2O
III. 0,2642 g „ „ 0,6747 g CO_2 „ 0,2062 H_2O

woraus sich ergiebt:

	I.		II.		III.	
C	68,94	—	70,06	—	69,72	Proz.
H	8,77	—	8,95	—	8,66	„

Berechnet für $C_{80}H_{118}Ag_2O_5$
C 69,86
H 8,58

Bleisuccinoabietinat.

Dieses Salz war von weifser Farbe; zwei Bleibestimmungen nach Fresenius ergaben:

I. 25,8 Proz. II. 25,4 Proz. Pb

für $C_{80}H_{118}PbO_5$ berechnet sich 15,16 Proz. Pb.

Das Bleisalz entspricht also eher einem basischen Salze. Das Silbersalz dagegen entspricht ziemlich gut der für die Succinoabietinsäure aufgestellten Formel und läfst dieselbe als eine zweibasische Säure erkennen.

Bei dem Studium der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die amorphe Succinoabietinsäure gelangte ich unter anderem auch zu der reinen schwefelfreien, krystallisierenden Succinoabietinsäure.

Einwirkung von 5proz. alkoholischer Kalilösung auf Succinoabietinsäure.

Als ich zum Zwecke der Prüfung des in Alkohol löslichen Anteils des Succinits auf Bernsteinsäure, denselben mit alkoholischer Kalilösung im Rückflufskühler erhitzt hatte, hatte ich bemerkt, dafs dieses Harz eine tiefergreifende Aenderung erlitten hatte. Namentlich hatte ich dabei das Auftreten einer Harzsäure wahrgenommen, deren Eigenschaften von denjenigen der Succinoabietinsäure diffe-

deten. Daneben hatte sich ein Körper noch gebildet, der keine sauren Eigenschaften mehr besafs. Ich kochte nun eine Portion Succinoabietinsäure einige Stunden am Rückflufskühler mit 5proz. alkoholischer Kalilösung und gofs den ganzen Inhalt des Kolbens in das sechsfache Volumen Wasser. Durch Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages[1]) erhielt ich ein gelbgefärbtes alkalisches Filtrat, in welchem Kohlensäure nicht, wohl aber verdünnte Schwefelsäure einen gallertartigen Niederschlag erzeugte. Dieser Niederschlag verhielt sich wie eine Säure; ich werde denselben unter dem Namen Succinosilvinsäure zunächst behandeln.

Succinosilvinsäure — $C_{24}H_{36}O_2$.

Diese Säure löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, wässeriger Kaliumcarbonatlösung. Krystallisationsversuche aus verdünntem Alkohol, sowie aus Eisessig gaben kein Resultat. Ihre Alkalisalze lassen sich aus der wässerigen Lösung erst durch einen sehr grofsen Ueberschufs an Kaliumcarbonat fällen, im Gegensatze zur Succinoabietinsäure. Ich stellte zuerst das neutrale Kalisalz dar, indem ich die alkoholische Lösung der Säure mit einer wässerigen Lösung von Kaliumcarbonat versetzte, im Wasserbade zur Trockne eindampfte und den Rückstand mit 90proz. Alkohol aufnahm, der das überschüssige Carbonat ungelöst zurückliefs. Dieses Kaliumsuccinosilvinat giebt mit Wasser eine opalescierende Lösung, welche durch einen Strom Kohlensäure nicht gefällt wird und sich auf Zusatz einer Spur Kaliumhydroxyd aufhellt. Ich stellte das Silbersalz dar, nach derselben Methode, welche ich bei der Darstellung des Silbersuccinoabietinats angewandt hatte. Dieses ist amorph, von weifser Farbe. Bei 105° C. getrocknet und mit Bleichromat und Kaliumbichromat verbrannt, gab dasselbe folgende Resultate:

I. 0,2853 g Substanz gaben 0,6483 CO_2 und 0,2000 H_2O.
II. 0,3242 g „ „ 0,7356 CO_2 „ 0,2259 H_2O.
II. 0,3153 g „ „ 0,7151 CO_2 „ 0,2218 H_2O.

woraus sich ergiebt:

	I.	II.	III.		Berechnet für: $C_{24}H_{35}AgO_2$
C	61,97	61,87	61,90	Proz.	62,20
H	7,78	7,74	7,80	Proz.	7,55

---

[1]) Ich bezeichne diesen Niederschlag mit dem Buchstaben A, um Wiederholungen zu vermeiden.

Eine Silberbestimmung nach Fresenius gab:

23,8 Proz. Ag. Berechnet auf obige Formel 23,32 Proz.

Die amorphe, bei 105° C. getrocknete Succinosilvinsäure schmilzt im Capillarrohr bei 95° C. Die Elementaranalyse mit Bleichromat gab folgende Resultate:

I. 0,2953 g Substanz gaben 0,8782 CO_2 und 0,2725 H_2O
II. 0,2562 g „ „ 0,7565 CO_2 „ 0,2316 H_2O
III. 0,3062 g „ „ 0,9086 CO_2 „ 0,2832 H_2O

woraus sich ergiebt:

	I.	II.	III.	Berechnet für: $C_{24}H_{36}O_2$
C.	81,10	80,52	80,92 Proz.	80,89
H.	10,25	10,03	10,28 Proz.	10,11

Ich versuchte nun das Molekulargewicht dieser Säure durch Titrieren zu bestimmen. Die Säure wurde in alkoholischer $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge gelöst und unter Zusatz von Phenolphtalein mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zurücktitriert.

Gefunden für 1 KOH = 358—360—361
Berechnet für $C_{24}H_{36}O_2 = 356$.

Es bleibt unentschieden, ob die Formel der Succinosilvinsäure zu verdoppeln ist; ihre Beziehungen zur Succinoabietinsäure machen es aber wenig wahrscheinlich.

Niederschlag A. Dieser Niederschlag löst sich zum Teil in warmem Wasser zu einer trüben Lösung. Da ein Filtrieren aufserordentlich langsam von statten ging, die teilweise Löslichkeit des Niederschlages aber die Gegenwart noch unzersetzter Succinoabietinsäure vermuten liefs, so säuerte ich die trübe Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, und filtrierte, was jetzt sehr leicht zu bewerkstelligen war; das Filtrat war hell und farblos. Der Filterinhalt wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Aether eingetragen, worin sich derselbe vollständig löste. Die gelbe, ätherische Lösung schüttelte ich mit einer 1 prozentigen wässerigen Kaliumcarbonatlösung aus, bis eine neue Portion der gleichen Lösung nichts mehr aufnahm. Nach Entfernen des gelösten Aethers durch Erwärmen, schied sich aus dieser Lösung auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure ein voluminöser Niederschlag aus, der sich bei weiterer Prüfung als reine, schwefelfreie Succinoabietinsäure erwies. Die Untersuchung derselben werde ich weiter unten erwähnen.

Die ätherische Lösung, welche an Carbonatlösung nichts mehr abgab, wurde nun mit 1 prozentiger wässeriger Kalilauge ausgeschüttelt, welche letztere noch eine geringe Menge rohe Succinoabietinsäure aufnahm. Nach dem Erschöpfen mit Kalilauge blieb im Aether noch ein Körper gelöst, welcher nach Abdestillieren des Lösungsmittels als hellgelbes Harz zurückblieb. In Alkohol (96 ^{0}) gelöst, reagiert derselbe auf Lackmus neutral. Aus dieser Lösung mit Wasser gefällt, abfiltriert und getrocknet, stellt derselbe ein voluminöses, blendend weisses Pulver dar. Durch Lösen in Alkohol, Zusatz von Wasser zur Lösung bis zur bleibenden Trübung und Abkühlen in Eis, erhielt ich diesen Körper als gelblich-weifses krystallinisches Pulver, das nach dem Trocknen bei 105 ^{0} C., im Capillarrohr bei 124 ^{0} C. schmolz.

Da dieser Körper Alkoholreaktion zeigte, aufserdem aus der Succinoabietinsäure erhalten worden war, habe ich denselben Succinoabietol genannt.

Succinoabietol, $C_{40}H_{60}O_2$.

Das Succinoabietol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, nicht aber in Petroläther. Die Elementaranalyse (mit Bleichromat) des bei 105 ^{0} C. getrockneten krystallisierten Succinoabietols gab folgende Resultate:

I.	0,2482 g	Substanz gaben	0,7610 CO_2	und	0,2434 H_2O,
II.	0,2643 g	„ „	0,8082 CO_2	„	0,2509 H_2O,
III.	0,3122 g	„ „	0,9597 CO_2	„	0,2963 H_2O,
IV.	0,2924 g	„ „	0,9001 CO_2	„	0,2781 H_2O,

woraus sich ergiebt:

	I.	II.	III.	IV.		Berechnet für $C_{20}H_{30}O$
C	83,60	83,39	83,82	83,92	Proz.	83,91
H	10,87	10,51	10,53	10,56	„	10.48

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab:

Phenol.	Substanz.	Depression.
16,45 g	0,443 g	0^{0},35
16,45 g	0,574 g	0^{0},45

Dies entspricht dem Molekulargewicht 584 und 577. Der Formel $C_{40}H_{60}O_2$ entspricht = M = 572.

Acetylierungsversuch. Das Succinoabietol wurde einen Tag lang am Rückflufskühler mit Essigsäureanhydrid gekocht, mit Wasser gefällt, das abgeschiedene Harz mit Wasser gewaschen bis letzteres keine saure Reaktion mehr annahm. Nach dem Trocknen

löste es sich in Petroläther auf, im Gegensatze zu dem Succinoabietol. Diese Lösung wurde noch mit 1 prozentiger Sodalösung geschüttelt, um jede Spur etwa vorhandener freier Essigsäure zu entfernen und der Petroläther abdestilliert.

Zum Nachweis des eingetretenen Acetylrestes wurde das resultierende hellgelbe Harz mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser behandelt zum Lösen etwa gebildeten essigsauren Kalis und die abfiltrierte wässerige Lösung mit überschüssiger Phosphorsäure destilliert. Das sauer reagierende Destillat wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, abfiltriert und auf ein geringes Volumen eingedampft. Eine Probe dieser Lösung mit einer Spur Eisenchlorid versetzt, färbte sich lebhaft rot. Der Rest der Lösung wurde im Wasserbade mit etwas Kaliumcarbonat zur Trockne eingedampft und mit dem Rückstande die Kakodylreaktion ausgeführt, welche ebenfalls positiv ausfiel.

Ich stellte nun eine gröfsere Menge des Acetylabietols dar und konnte dasselbe aus verdünntem Alkohol, durch Abkühlen in Eis als krystallinisches Pulver erhalten.

Im Exsikkator über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewichte getrocknet, zeigte dasselbe im Capillarrohr den Schmelzpunkt: 92° C.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult gab folgendes Resultat.

0,607 Substanz in 16,645 Phenol zeigte Depression 0,41. Dies entspricht dem Molekulargewicht = 674. Die Formel $C_{40}H_{58}O_2(C_2H_3O)_2$ erfordert 656. Ich verseifte nun 2,204 g Acetylabietol mit alkoholischer $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und titrierte, unter Phenolphtaleinzusatz, mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zurück. Die zur Verseifung verbrauchte Menge Normallauge, auf Essigsäure umgerechnet, entsprach 0,385 Essigsäure. Die Formel des Diacetylabietols erfordert 0,403. Diese beiden Versuche beweisen, dafs Succinoabietol zwei Hydroxyle enthält.

Beim längeren Erhitzen von Succinoabietol mit alkoholischer Kalilauge hatte sich eine geringe Menge eines in Alkohol, sowie in Aether unlöslichen Körpers abgeschieden. Beim Glühen zeigte sich derselbe kalihaltig. Ich glaubte in demselben die Kaliverbindung des Succinoabietols zu finden. Da die Ausbeute bei obigem Ver-

fahren sehr gering war, erhitzte ich Succinoabietol eine Stunde lang im Wasserbade mit alkoholischer Kalilauge und fällte mit Wasser. Der Niederschlag, mit Wasser sorgfältig vom überschüssigen Kali befreit, wurde getrocknet und mit Aether behandelt, um das freie Abietol zu entfernen. Es blieb eine nicht beträchtliche Menge eines pulverigen Körpers ungelöst zurück, in welchem das Kali, nach dem Glühen in der Platinschale, als Kaliumsulfat bestimmt wurde. Der Kaligehalt war aber äufserst gering und entsprach nicht einmal einem Hydroxyl.

Reine Succinoabietinsäure.

Die schon erwähnte reine Succinoabietinsäure konnte ich aus ihrer Lösung in Alkohol (sp. G. 0,83) mittelst trockenem Salzsäuregas als krystallinisches, schwach gelbliches Pulver abscheiden. Bei 105° C. getrocknet, zeigte sie im Kapillarrohr den Schmelzpunkt: 148° C.

Die Elementaranalyse (mit Bleichromat) gab folgende Resultate:

I. 0,2470 Substanz gaben 0,7489 CO_2 und 0,2312 H_2O
II. 0,2192 „ „ 0,6645 CO_2 „ 0,2061 H_2O
III. 0,3051 „ „ 0,9265 CO_2 „ 0,2861 H_2O

in Prozenten

	I.	II.	III.		Berechnet für $C_{80}H_{120}O_5$
C	82,67	82,66	82,80	Proz.	82,75
H	10,40	10,44	10,39	„	10,34

Ein Tritrierungsversuch mit alkoholischer $^1/_{10}$ Normalkalilauge und Phenolphtalein ergab für 1 KOH = 576. Die Formel erfordert 580. Die reine Succinoabietinsäure unterscheidet sich von der rohen Säure dadurch, dafs sie keine Spur Schwefel enthält, obwohl der Schwefelgehalt in der rohen Säure sehr gering ist. Sie löst sich ferner in der Wärme in verdünnter wässeriger Kaliumcarbonatlösung, was bei der rohen Säure nicht der Fall ist. Sie ist ebenfalls durch Kohlensäure fällbar.

Acetylierungsversuche.

Die gefundene Zusammensetzung der Succinoabietinsäure berechtigte zu der Vermutung, dafs sie neben zwei Carboxylgruppen ein Hydroxyl enthalten könne. Succinoabietinsäure wurde in Acetylchlorid eingetragen, worin sich dieselbe leicht zu einer braunen Lösung auflöste, welche einige Stunden am Rückflufskühler schwach erhitzt und darauf in Wasser gegossen wurde. Es schied sich ein

pulveriger Niederschlag ab, der bis zum Aufhören der sauren Reaktion des Waschwassers mit Wasser behandelt wurde. Dieser Niederschlag wurde in warmer wässeriger Kaliumcarbonatlösung aufgelöst und das Kalisalz mit Chlornatrium ausgesalzen. Das ausgeschiedene Natriumsalz wurde in 96proz. Alkohol aufgelöst, von einer geringen Menge eingeschlossenen Chlornatrium abfiltriert und die Lösung nach Zusatz von Kaliumhydroxyd zwei Stunden am Rückflufskühler gekocht. Der Alkohol wurde hierauf abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Phosphorsäure angesäuert, abfiltriert und das Filtrat der Destillation unterworfen. Im sauer reagierenden Destillate liefs sich Essigsäure deutlich nachweisen, sowohl mit Eisenchlorid, als durch die Kakodylreaktion. Es fehlte mir an weiteren Mengen Succinoabietinsäure um den Versuch quantitativ zu wiederholen. Obwohl aber eine quantitative Bestimmung des Acetylrestes oder eine Verbrennung des Acetylderivates nicht gemacht wurde, so ist man doch zu dem Schlusse berechtigt, dafs nur ein acetylierbares Hydroxyl in der Succinoabietinsäure vorhanden ist, da dieselbe fünf O enthält, und vier davon auf die zwei nachweislich vorhandenen Carboxylgruppen entfallen.

Von Oxysäuren aus Coniferenharzen hat uns Oudemanns[1]) zuerst mit der Podocarpinsäure bekannt gemacht, Versuche des Herrn Dietrich[2]), im Laboratorium der Staatsapotheke in Bern ausgeführt, machten es sehr wahrscheinlich, dafs auch die Abietinsäure eine Oxysäure sei.

Ich unterwarf sie daher demselben Acetylierungsversuche, welchen ich mit der Succinoabietinsäure vorgenommen hatte. Das Acetylierungsprodukt war nicht pulverig wie bei jener, sondern schmierig. Beim Kneten unter Wasser wurde es fest. Durch Verseifen dieses Körpers liefs sich auf dieselbe Weise wie bei Succinoabietinsäure Essigsäure abspalten.

Es erübrigte nun noch den isolierten Paarling des Borneols mit der Succinoabietinsäure zu vergleichen. Derselbe hat mit dieser Säure die Fällbarkeit durch Kohlensäure gemeinsam, ferner noch die

[1]) Onderzockinger over het Podocarpinezer. Amsterdam 1873.
[2]) Etude comparée sur l'acide abiétique et l'acide pimarique Inauguraldissertation. Bern 1883. S. 30.

leichte Fällbarkeit seiner Alkalisalze durch einen geringen Ueberschuſs an Alkali. Mit alkoholischem Kali gekocht, zerfiel derselbe ebenfalls in eine, durch Kohlensäure nicht fällbare Säure und einen neutralen Körper.

Bei der geringen Menge dieses Borneolpaarlings, die mir zu Gebote stand, waren weitere Versuche ausgeschlossen. Aus obigem ist man aber wohl schon berechtigt, den Paarling des Borneols als Succinoabietinsäure anzusehen.

In dem in Alkohol löslichen Antheil des Succinits sind also enthalten: in geringer Menge ein Borneolester der Succinoabietinsäure. Derselbe scheint der letzte Ueberrest des ätherischen Oeles der Bernsteinfichte zu sein; ferner freie Succinoabietinsäure in groſser Menge; andere Körper lieſsen sich darin nicht nachweisen, namentlich keine freie Bernsteinsäure. Dagegen lieferte die Succinoabietinsäure, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, zwei neue interessante Körper: eine Säure, die Succinosilvinsäure und einen Alkohol, das Succinoabietol. Auffallend war, daſs Herr Sellin bei der Kalischmelze des in Alkohol löslichen Anteils des Succinits neben Oxalsäure noch viel Bernsteinsäure erhalten hatte, während ich aus diesem Succinitanteile selbst durch Kochen mit alkoholischem Kali keine Bernsteinsäure zu isolieren vermochte. Ich unterwarf daher die Succinoabietinsäure der Kalischmelze, löste die Kalischmelze in verdünnter Schwefelsäure, filtrierte und erhitzte das Filtrat mit Calciumcarbonat. Dadurch wurden Schwefelsäure und Oxalsäure gefällt; ich filtrierte vom überschüssigen Calciumcarbonat und versetzte das Filtrat mit Eisenchlorid, wodurch ein voluminöser Niederschlag von Eisensuccinat entstand. Ein blinder Versuch unter denselben Bedingungen mit Schwefelsäure und Oxalsäure allein, gab keine Fällung. Durch Einwirkung schmelzenden Kalis auf die Succinoabietinsäure war also Bernsteinsäure entstanden. Ich wiederholte denselben Versuch mit Abietinsäure und erhielt ebenfalls Eisensuccinat. Es tritt also auch hier Bernsteinsäure auf. Bei der Ausführung dieses Versuches ist ein Ueberhitzen der Kalischmelze zu vermeiden, da sonst die gebildete Bernsteinsäure weiter zu Oxalsäure oxydiert wird.

Succinin.

Der mit 96 prozentigem Alkohol völlig erschöpfte Succinit, das Succinin des Berzelius, sieht dem ursprünglichen Succinit sehr ähnlich. Es wurden zunächst Löslichkeitsversuche mit demselben in folgenden Lösungsmitteln angestellt: Eisessig, Essigäther, Xylol, Terpentinöl, Chloroform, Amylalkohol, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform mit Aether, Chloroform mit Alkohol, Aceton, Benzol, Aether, Cymol, sowohl bei längerer Einwirkung bei Zimmertemperatur, als auch beim Erwärmen. Sämtliche Lösungsmittel mit Ausnahme von Chloroform und Schwefelkohlenstoff blieben ohne Einwirkung auf Succinin. In den beiden letzteren schwillt dasselbe bedeutend an, trotz zweitägigen Erhitzens mit diesen beiden Lösungsmitteln lösten sich dennoch blos geringe Spuren. Aus den Vorversuchen haben wir schon gesehen, dafs die Bernsteinsäure, welche ausschliefslich im Succinin sich befindet, unbedingt in demselben gebunden vorkommt. Bei der Einwirkung von heifser alkoholischer Kalilauge auf Succinin, war diese Bernsteinsäureverbindung gespalten worden, zugleich hatte sich eine zu weit gehende Einwirkung der heifsen Lauge bemerkbar gemacht, wie aus der Bildung des erwähnten schwammigen Harzkuchens zu schliefsen war. Uebrigens hat schon Helm gefunden, dafs schon bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in der Kälte die Bernsteinsäure aus dem Succinit als Kalisalz sich abscheidet. Ich extrahierte nun mehrere Monate lang Succinin bei Zimmertemperatur mit $^1/_2$ prozentiger alkoholischer Kalilauge, unter fortwährender Erneuerung der Lauge; filtrierte schliefslich ab und behandelte das Succinin auf dem Filter mit Wasser, bis dieses keine alkalische Reaktion mehr annahm. Sämtliche Filtrate wurden vereinigt, der Alkohol abdestilliert, die restierende alkalische wässerige Flüssigkeit, aus welcher sich eine sehr geringe Menge Harz abgeschieden hatte, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und filtriert. Dieses Filtrat wurde nun im Wasserbade beinahe zur Trockne eingedampft, der Verdampfungsrückstand zerrieben und mit 96 prozentigem Alkohol behandelt, welcher neben etwas freier Schwefelsäure, die freie Bernsteinsäure aufnahm, das Kaliumsulfat dagegen ungelöst zurückliefs. Aus dieser alkoholischen Lösung wurde der Alkohol durch Destillation entfernt, der Destillationsrückstand zerrieben, mit kleinen Mengen Wasser abgesaugt, um die freie Schwefel-

säure möglichst zu entfernen; hierauf in Wasser gelöst und zum Krystallisieren beiseite gestellt. Die erhaltenen Krystalle wurden noch einmal umkrystallisiert, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Dieselben zeigten im Kapillarrohre den Schmelzpunkt: 180° C. Eine Elementaranalyse mit Kupferoxyd gab folgendes Resultat:

0,2430 Substanz gaben 0,3620 CO_2 und 0,1486 H_2O

woraus sich ergiebt.

C 40,60	Berechnet für $C_4H_6O_4$:	40,67 Proz.
H 5,39		5,21 „

wodurch dieser Körper als Bernsteinsäure identifiziert wurde.

Succinoresinol.

Die bei der Verseifung des Succinins abgespaltene Bernsteinsäure haben wir als Kalisalz durch Auswaschen nebst dem überschüssigen Kalihydrat entfernt. Es blieb dabei als Rückstand das Alkoholkaliumsalz des Paarlings der Bernsteinsäure.

Dieses Alkoholkaliumsalz ist in Alkohol sehr schwer löslich, etwas löslicher in schwacher alkoholischer Kalilauge, in der Wärme; mit einem Gemische von zwei Teilen Aether und einem Teil Alkohol (96°) und einer Spur Schwefelsäure behandelt, wird dasselbe in unlösliches Kaliumsulfat und freien Harzalkohol gespalten, der sich auflöst. Eine Probe dieses Alkoholkaliumsalzes wurde nun in das eben erwähnte Aether-Alkoholgemisch unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure eingetragen und unter öfterem Umschütteln bei Seite gestellt. Von Zeit zu Zeit wurde die Reaktion geprüft und falls dieselbe nicht mehr sauer, einige Tropfen Schwefelsäure hinzugegeben.

Es gelang auf diese Weise fast sämtlichen Harzalkohol aus dessen Kaliumverbindung herauszulösen. Diese Lösung wurde abdestilliert; als fast sämtlicher Aether überdestilliert war, schied sich aus der nunmehr alkoholischen Flüssigkeit der Harzalkohol als ein hellgelbes Harz aus, das sich in der Wärme in metallglänzenden Fäden ausziehen liefs.

Diesen Paarling der Bernsteinsäure nenne ich, da er sich in die Körperklasse der Resinole einreiht, Succinoresinol.

Versetzt man die äther-alkoholische Lösung des Succinoresinols mit 80prozentigem Alkohol bis zur bleibenden Trübung und läfs

den Aether abdunsten, so scheidet sich dasselbe als weifses Pulver aus. Unter dem Polarisationsmikroskope betrachtet, zeigte dieses Pulver keine krystallinische Struktur. Bei 105° C. getrocknetes Succinoresinol schmilzt im Capillarrohr bei 275° C. Es löst sich weder in Alkohol, noch in Aether, noch in Chloroform und Benzol; ich konnte überhaupt kein anderes Lösungsmittel für diesen Körper finden als das erwähnte Gemisch von Alkohol und Aether.

Auf eben erwähnte Weise dargestellt ist das Succinoresinol aschefrei. Mit metallischem Natrium geschmolzen zeigte es sich schwefelhaltig. Die Elementaranalysen mit Bleichromat gaben folgende Resultate:

I. 0,2250 g Substanz gaben 0,6642 CO_2 und 0,2182 H_2O,
II. 0,2083 g „ „ 0,6117 CO_2 „ 0,2076 H_2O,
III. 0,1942 g „ „ 0,5760 CO_2 „ 0,1972 H_2O,

auf Prozente bezogen:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	80,48	80,07	80,84	80,46
H	10,75	11,04	11,27	11,02,

was sich berechnet auf die Formel $C_{12}H_{20}O$ mit einem Minimalmolekulargewichte von = 180.

Eine Schwefelbestimmung nach Carius im Einschlufsrohr gab kein Resultat, weil der Schwefelgehalt zu gering war.

10 g Succinoresinol wurden mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat in einer Nickelschale geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsalz bestimmt.

Gefunden: 0,340 schwefelsaures Baryum entsprechend einem Schwefelgehalte von 0,466 Proz. im Succinoresinol.

Acetylierungsversuch: Succinoresinol wurde zwei Tage lang mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler gekocht, mit Wasser gefällt und gewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr annahm. Das Acetylierungsprodukt, ein hellbraunes, körniges Harz, wurde in Aether eingetragen, worin es sich im Gegensatze zum Succinoresinol leicht löst und die ätherische Lösung zum Entfernen etwa noch vorhandener Spuren freier Essigsäure, mit 1 prozentiger Sodalösung ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Aethers wurde das amorphe Acetylsuccinoresinol mit alkoholischer Kalilauge erhitzt und die abgespaltene Essigsäure, genau wie bei dem Acetylsuccinoabietol, durch Destillieren mit Phosphorsäure

isoliert und nachgewiesen. Auch hier war die Bildung eines Acetylderivates bestimmt erwiesen. Obgleich dasselbe nicht krystallisiert vorlag, wurde der Gehalt an Acetyl durch Verseifen mit alkoholischer $^1/_{10}$-Normalkalilauge festgestellt. Es ergab sich ein Gehalt von 4,9 Proz. Essigsäure im amorphen Acetylsuccinoresinol.

Ein Versuch, das Molekulargewicht des Succinoresinols nach der Methode von Raoult zu bestimmen, gab insofern kein Resultat, als eine Lösung von Succinoresinol zu 4 Proz. in Phenol, blos eine Depression von $0^0.15$ gab, welche entschieden zu gering ist, um der Berechnung zu Grunde gelegt zu werden. Mehr wie 4 Proz. vermochte Phenol nicht zu lösen; Naphtalin und Thymol lösten noch weniger.

Ich versuchte nun die entsprechende Kaliverbindung darzustellen um deren Kaligehalt mit demjenigen des schwammigen Kuchens und der schon erwähnten Kaliverbindung zu vergleichen. Succinoresinol wurde in warmer verdünnter alkoholischer Kalilauge (Alkohol 96^0) gelöst, und der Lösung Kaliumhydroxyd zugesetzt. Es schied sich sehr bald eine weiche Harzmasse aus, die beim Erkalten spröde wurde. Fein gepulvert und mittelst verdünntem Alkohol vom anhängenden Kaliumhydroxyd sorgfältig befreit, wies dieselbe einen Kaligehalt von 2,6 Proz. auf (als Kaliumsulfat bestimmt). Diese Zahl steht dem Kaligehalte der bei den Vorversuchen isolierten Kaliverbindung des Succinoresinols sehr nahe. Eine Kalibestimmung im schwammigen Kuchen ergab 2,8 Proz.

Zur quantitativen Bestimmung der Bernsteinsäure im Succinin wurden 10 g des letzteren mit 2 g Kaliumhydroxyd und 250 ccm Alkohol (96^0) in einer tarierten Kochflasche eine halbe Stunde im Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die, den 2 g Kaliumhydroxyd möglichst genau entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure ($^1/_4$) hinzugefügt, und der Kolben gewogen, um einen etwa entstandenen Gewichtsverlust an Alkohol zu ergänzen. Ich liefs nun eine Stunde unter öfterem Umschütteln stehen, filtrierte genau 125 ccm ab, entsprechend 5 g Succinin, und dampfte das Filtrat im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wurde mit Wasser und Calciumcarbonat erhitzt, zum Neutralisieren der Bernsteinsäure und eines etwa vorhandenen geringen Ueber-

schusses an Schwefelsäure; die wässerige Lösung filtriert, und das Filter nachgewaschen mit etwas warmem Wasser. Das Filtrat samt Waschwasser wurde in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, auf dem Wasserbade, und der Rückstand geglüht. Es sollte jetzt in der Schale etwas Calciumsulfat neben Calciumcarbonat und Calciumoxyd, beide von dem Calciumsuccinat herrührend, sich befinden. Ich fügte einen Ueberschufs $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure hinzu, erhitzte gelinde und titrierte mit $^1/_{10}$ Normalkali und Phenolphtalein zurück. Für ein ccm verbrauchter $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, wurden 0,0059 g Bernsteinsäure in Rechnung gebracht. Zwei Bestimmungen ergaben 0,39 und 0,35 Bernsteinsäure, entsprechend 7,8 Proz. Bernsteinsäure im Succinin.

Man ist also berechtigt aus vorstehendem den Schlufs zu ziehen, dafs der in Alkohol unlösliche Anteil des Succinits, das Succinin des Berzelius, ausschliefslich gebildet wird durch den Bernsteinsäureester eines neuen Harzalkohols, das Succinoresinol. Was diesen selbst betrifft, so läfst sich vorläufig nur seine Alkoholnatur bestimmt nachweisen, sehr wahrscheinlich ist, dafs dessen Molekulargewicht aufserordentlich grofs ist. Genauere Auskunft über diesen Punkt liefern die erhaltenen Daten noch nicht. Da mir keine weitere Menge dieses Körpers zur Verfügung stand, so mufste ich vorläufig auf dessen genaueres Studium verzichten. Dieser Körper wird sich schwefelfrei aus dem Gedanit durch Behandeln in der Kälte mit $^1/_2$ prozentiger alkoholischer Kalilauge isolieren lassen, und behalte ich mir vor, weitere Versuche damit anzustellen. Erwähnenswert erscheint mir noch folgende Wahrnehmung: Beim Auflösen der Kalischmelze des Succinoresinols in verdünnter Schwefelsäure, wurde eine flüchtige Säure frei, deren Geruch sehr an Baldriansäure oder an Buttersäure erinnert. Ich habe diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

Anhang.

Ich konnte mir noch Proben von Gedanit, Glessit und Allingit verschaffen, welche ich einer qualitativen Prüfung im Vergleich zu Succinit unterwarf.

Gedanit (Helm)

oder mürber Bernstein, wird von Helm[1] wie folgt charakterisiert: Gedanit ist von weingelber Farbe und durchsichtig; er zeigt weder Fluorescenz noch Polarisationserscheinungen.

Die Härte beträgt 1.5 bis 2. Durch Schneiden und Schlagen zersplittert der Gedanit leicht auseinander und kann daher sehr schwer verarbeitet werden. Auf der Bruchfläche ist er muschelig und stark glänzend. Beim Erhitzen zwischen 140° und 180° bläht er sich auf, und beim weiteren Erhitzen fängt er bald an zu schmelzen.

Ich erhielt aus derselben Quelle wie den Succinit 1 Kilogramm Gedanit in mehr wie nufsgrofsen Stücken. Dieselben zeigten das spez. Gewicht 1,066. Sie liefsen sich leicht zu einem weifsen Pulver zerreiben, dessen Schmelzpunkt mit demjenigen des Gedanits übereinstimmend, zwischen 180° und 183° lag. Die Löslichkeitsverhältnisse differierten nicht merklich von denjenigen des Succinits. Eine Probe Gedanit wurde mit 96 prozentigem Alkohol ausgekocht, welcher dadurch eine deutlich saure Reaktion annahm. Ich macerierte andererseits während einiger Tage Gedanitpulver mit $^1/_2$ prozentiger alkoholischer Kalilauge, bei Zimmertemperatur. Ein gröfserer Teil blieb dabei ungelöst. Die alkoholische Lösung wurde mit einem Strome Kohlensäure neutralisiert, und der Alkohol im Vakuum abdestilliert; beim weiteren Erhitzen des Rückstandes entwickelte sich unverkennbar der Geruch des Borneols. Es schied sich zugleich die bei dem Succinit schon bemerkte, pflasterähnliche Harzmasse aus, aber zu blendend weifsen, silberglänzenden Fäden ausziehbar. Dieselbe löste sich in warmem Wasser klar auf, wurde aber von einem geringen Alkaliüberschufs gefällt. Kohlensäure fällte die freie Harzsäure daraus. —

Auch beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde eine ähnliche Spaltung wie bei der Succinoabietinsäure bemerkt. Ich stehe deshalb nicht an, den alkohollöslichen Anteil des Gedanits als Succinoabietinsäure zu betrachten, und zwar, wie sich bei näherer Prüfung zeigte, absolut schwefelfrei. —

Der beträchtliche unlösliche Rückstand verhält sich dem Succinin sehr ähnlich; beim Kochen mit 5 prozentiger alkoholischer Kalilauge

[1] Archiv der Pharmacie 1878, S. 503.

schmilzt er zu demselben unlöslichen, schwammigen Kuchen zusammen. Mittelst des gleichen Verfahrens das ich bei Succinit angegeben, konnte ich unzweideutig im Gedanit Bernsteinsäure nachweisen, entgegen der Annahme von Helm. Mit metallischem Natrium geschmolzen, zeigte sich der mir vorliegende Gedanit absolut schwefelfrei. Der von Helm schwefelhaltig gefundene Gedanit mufste entweder von diesem differieren oder mit Succinit gemischt sein. Gedanit hat also höchst wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung wie Succinit, und denselben Ursprung; blos der nachherige Eintritt des Schwefels in Succinit würde dessen Eigenart bedingt haben. Von diesem Schwefelgehalt scheinen auch die speziellen Eigenschaften des Succinits, wie hoher Schmelzpunkt, Farbe, Zähigkeit und Elastizität beim Verarbeiten, welche dem Gedanit abgehen, herzurühren. Letzterer ist sehr spröde, und läfst sich deshalb nicht verarbeiten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sich der relativ leicht schmelzbare Gedanit „vulkanisieren“ liefse: da derselbe ziemlich häufig und in nicht unansehnlichen Stücken vorkommt, so liefsen sich vielleicht daraus brauchbare Succinitblöcke erhalten. Den Einflufs des Schwefelgehaltes auf die Farbe hat Helm bei Succinit schon hervorgehoben.

Glessit. (Helm).

Bezeichnend ist für Glessit sein Aussehen unter dem Mikroskope. Nach Helm[1]) sind schon bei hundertfacher Vergröfserung zahlreiche kugelrunde, zellenartige Gebilde von wechselnder Gröfse wahrzunehmen, die mit einem körnigen Inhalte angefüllt sind. Ich konnte mir blos ein Stück Glessit von 5 g Gewicht verschaffen. Dasselbe stammte aus der Sammlung des Herrn Stadtrat Helm in Danzig, war also zweifellos echter Glessit. Der Schmelzpunkt stimmt mit demjenigen des Succinits überein. Mit metallischem Natrium geschmolzen, zeigte Glessit anscheinend einen gröfseren Schwefelgehalt wie Succinit. Die alkoholische Auskochung reagierte deutlich sauer. Derselben Behandlung unterworfen wie vorhin Gedanit, liefs sich im Glessit ebenfalls ein stark riechender, flüchtiger Körper nachweisen, dessen Geruch nicht im entferntesten an Borneol, sondern viel eher an Carvol erinnerte. Succinoabietinsäure und

[1]) Archiv der Pharmacie 1881, S. 447.

ein dem Succinin ähnlicher Körper liefsen sich nachweisen. Was die Bernsteinsäure betrifft, so konnte ich bei der geringen Menge des Untersuchungsmaterials nur eine undeutliche Reaktion erhalten. Ein geringer Bernsteinsäuregehalt scheint mir nicht ausgeschlossen. Glessit scheint in der Zusammensetzung dem Succinit sehr nahe zu stehen.

Allingit.

Herr Apotheker Lender in Genf überliefs mir in liebenswürdiger Weise ca. 8 g dieses sogenannten schweizerischen Bernsteins. Die Farbe war weingelb bis rötlich. Der Schmelzpunkt lag bei 300° C. Das spez. Gewicht war 1,076. Mit metallischem Natrium geschmolzen, wies Allingit einen sehr deutlichen Schwefelgehalt auf. Wie mir Herr Lender mitteilte, sollte diese Bernsteinart schon stickstoffhaltig befunden worden sein. Mit metallischem Natrium und Eisenpulver geglüht, gab die Schmelze mit Eisenoxydoxydullösung und Salzsäure eine sehr schwache Grünfärbung; es mag also wohl eine Spur Stickstoff im Allingit enthalten sein.

Die alkoholische Abkochung des Allingits reagiert deutlich sauer. Derselben Behandlung wie Gedanit unterworfen, liefs sich weder ein starkriechender, flüssiger Körper, noch Bernsteinsäure nachweisen. Ich konnte dagegen eine Harzsäure isolieren, die sich nicht wie Succinoabietinsäure verhält, namentlich nicht durch Kohlensäure aus ihrem Kalisalze abgeschieden wird. Ihr Kalisalz giebt mit Wasser eine opalescierende Lösung, welche sich auf Zusatz von etwas Kalilauge aufhellt. Die Säure löst sich sehr leicht in Alkalicarbonatlösung. Ein beträchtlicher Teil des Allingits blieb auch in warmer alkoholischer Kalilauge unlöslich. Der schweizerische Bernstein hat also entschieden eine andere Zusammensetzung wie die drei untersuchten baltischen Bernsteinsorten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen: Succinit enthält ca. 2 Proz. Borneolester der Succinoabietinsäure; 28 Proz. freie Succinoabietinsäure, ca. 70 Proz. eines Esters der Bernsteinsäure mit dem Succinoresinol. Dem Borneol kommt die Formel $C_{10} H_{18} O$ zu. Die Succinoabietinsäure ist eine Oxysäure, sie hat die Formel $C_{80} H_{120} O_5$ und ist zweibasisch. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht liefert sie zwei neue Körper: einen zweisäurigen Alkohol, das Succinoabietol $C_{40} H_{60} O_2$ und eine Säure, die Succinosilvinsäure

$C_{24}H_{36}O_2$. Der Kalischmelze unterworfen, liefern Succinoabietinsäure und Abietinsäure Bernsteinsäure. Der Succinoresinol-Bernsteinsäureester dürfte also wohl ein Oxydationsprodukt der Succinoabietinsäure sein. Von dem Succinoresinol konnten bis auf weiteres blos die prozentige Elementarzusammensetzung und die Alkoholnatur festgestellt werden.

Gedanit hat dieselbe Zusammensetzung wie Succinit, ist aber schwefelfrei. Glessit scheint mit Succinit in der Zusammensetzung übereinzustimmen. Statt Borneol enthält derselbe jedoch einen anderen flüchtigen Körper, dessen Geruch sehr an Carvol erinnert. Die Zusammensetzung des Allingits differiert von derjenigen des Succinits, namentlich enthält derselbe weder Borneol noch Bernsteinsäure, dagegen Schwefel. Die daraus isolierte Harzsäure stimmt mit der Succinoabietinsäure nicht überein.

Untersuchungen aus dem chem.-pharmazeutischen Institut der Universität Halle.

Mitgeteilt von O. Doebner.

I. O. Doebner: Ueber das Vorkommen des Citronellals neben Citral im Citronenöl.

(Eingegangen den 29. November 1894).

In dem Citronenöl ist aufser Terpenen (Citren oder Limonen) als charakteristischer, den Geruch und Geschmack der Citronen bedingender Bestandteil das Citral $C_{10}H_{16}O$, ein ungesättigter Aldehyd von der Struktur

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CH_2.CH=CH-C(CH_3)=CH.CHO$$

und dem Siedepunkt 225° enthalten, welcher auch im Apfelsinenschalenöl und Lemongrasöl von Schimmel u. Co. nachgewiesen wurde. Nach meinen Beobachtungen enthält das Citronenöl auch in nicht unerheblicher Menge den Citronellaldehyd (Citronellal) $C_{10}H_{18}O$ (Siedepunkt 202—207°), welcher in seiner Struktur dem Citral jedenfalls sehr nahe steht und auch im Oel von *Eucalyptus maculata, var. citriodora,* sowie von *Melissa officinalis* aufgefunden wurde. Zum Nachweis des Citronellals, wie auch des Citrals im

Citronenöl bediente ich mich einer in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft"[1]) eingehend mitgeteilten Reaktion, welche überhaupt zum Nachweis von Aldehyden in ätherischen Oelen sich als sehr brauchbar erwiesen hat. Das betreffende Oel wird mit je 1 Mol Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in absolut-alkoholischer Lösung am Rückflufskühler etwa drei Stunden erhitzt; nach dem Erkalten scheidet sich die nach der Gleichung

$$RCHO + CH_3CO.COOH + C_{10}H_7.NH_2 = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N = CR \\ \;\;\;\;\;\;| \\ C = CH \\ \;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;COOH\end{array}\right. + 2\,H_2O + H_2$$

gebildete α-Alkyl-β-Naphtocinchoninsäure krystallinisch aus.

120 g Oleum Citri Ia Pharm. Germ. III[2]) — von Schimmel u. Co. bezogen — wurden mit 12 g Brenztraubensäure und 20 g β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung drei Stunden digeriert. Es hatten sich 11 g einer krystallinischen Substanz abgeschieden, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol leicht in die schwer lösliche Citryl-β-naphtocinchoninsäure

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N = C - C_9H_{15} \\ \;\;\;\;\;\;| \\ C = CH \\ | \\ COOH\end{array}\right.$$

(etwa $^1/_4$) und in die leichter lösliche Citronellal-β-naphtocinchoninsäure

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N = C\,.\,C_9H_{17} \\ \;\;\;\;\;\;| \\ C = CH \\ | \\ COOH\end{array}\right.$$

(etwa $^3/_4$) zerlegt werden konnte.

Die Citryl-β-naphtocinchoninsäure krystallisiert aus heifsem Spiritus in citrongelben Blättern vom Schmelzpunkt 197° und enthält $^1/_2$ Mol. Wasser fester gebunden, welches selbst bei 150° nicht entweicht.

Analyse:

I. 0,2952 g gaben 0,8414 CO_2 und 0,1775 H_2O
II. 0,2905 g „ 0,8259 CO_2 „ 0,1729 H_2O

[1]) Ber. chem. Ges. XXVII, 352, 2020.
[2]) Siedepunkt etwa 187—200°.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{23}H_{23}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$
C	77,73 Proz.	77,53 Proz.	77,96 Proz.
H	6,67 „	6,62 „	6,78 „

Das salzsaure Salz der Säure krystallisiert aus Alkohol in orangeroten Nadeln.

Das Silbersalz stellt ein schwer lösliches weifses Pulver dar.

Analyse:

0,2806 g (bei 100⁰ getrocknet) gaben 0,0688 Ag

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{23}H_{22}NO_2Ag$
Ag	24,48 Proz.	23.89 Proz.

Durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt spaltet sich dieselbe in Kohlensäure und Citryl-β-naphtochinolin

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N = C \,.\, C_9H_{15} \\ \quad\quad | \\ CH = CH \end{cases}$$

ein braunes Oel.

Die im Alkohol leichter lösliche Citronellal-β-Naphtocinchoninsäure

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N = C \,.\, C_9H_{17}, \\ \quad\quad | \\ C = CH \\ | \\ CO\,OH \end{cases}$$

welche neben der Citryl-β-Naphtocinchoninsäure aus dem Citronenöl gewonnen wurde, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 225⁰. Sie ist in Wasser, Aether, Benzol unlöslich. Aus einer heifsen Mischung von Alkohol und konz. Salzsäure krystallisiert das Chlorhydrat der Säure in langen, grüngelben Nadeln.

Die Säure krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser.

0,4866 g verloren bei 150⁰ 0,0238 H_2O = 4,89 Proz.

0,1666 g, bei 100⁰ getrocknet, gaben 0,4594 CO_2 und 0,0990 H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{23}H_{25}NO_2 + H_2O$
C	75,20 Proz.	75,48
H	6,60 Proz.	6,85
H_2O	4,89 Proz.	4,93.

Das Silbersalz der Säure stellt ein weifses, schwer lösliches Pulver dar.

1,0152 g (bei 100⁰ getrocknet) gaben 0,5028 Ag.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{23}H_{24}NO_2Ag$
Ag	24,42 Proz.	23,78 Proz.

Die Citronellal-β-Naphtocinchoninsäure liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlensäure das Citronellal-β-naphtochinolin

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N = C \cdot C_9H_{17} \\ \quad\quad\;\, | \\ CH = CH \end{cases}$$

eine in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 53° krystallisirende Base.

Das **Platinsalz** des Base bildet gelbe Blättchen.

0,2457 g gaben 0,0475 Pt.

	Gefunden:	Berechnet für: $(C_{22}H_{25}N, HCl)_2PtCl_4$
Pt	19,33 Proz.	19,19 Proz.

Die Eigenschaften der beiden aus Citronenöl mittelst Brenztraubensäure und β-Naphtylamin erhaltenen Säuren stimmten mit denjenigen der aus reinem Citral dargestellten Citryl-β-Naphtocinchoninsäure einerseits, der aus reinem Citronellal, sowie auch aus Citronellaöl (von Schimmel & Co. bezogen) vom Siedepunkt 180—240° gewonnenen Citronellal-β-Naphtocinchoninsäure andererseits vollkommen überein. Es ist mithin hierdurch auch das Citronellal neben Citral im Citronenöl mit mit Sicherheit nachgewiesen.

Die hier zum Nachweis des Citrals und Citronellals angewandte Reaktion ist zur Feststellung des ersteren Aldehyds in einer ganzen Reihe ätherischer Oele bereits von Schimmel & Co.[1]) mit Erfolg verwandt worden und dürfte überhaupt zur Erkennung der im Pflanzenkörper so weit verbreiteten Gruppe der Aldehyde in ätherischen Oelen ein sehr brauchbares Hilfsmittel sein. Betreffs der speziellen Ausführung der Reaktion und der Eigenschaften der aus einer grofsen Zahl von Aldehyden von mir dargestellten α-Alkyl-β-Naphtocinchoninsäuren sei auf die bereits citierten Mitteilungen in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft" verwiesen.

II. O. Doebner: Nachweis des Chinolins im Braunkohlentheer.

(Eingegangen den 29. XI. 1894.)

Im Braunkohlentheer, der sich durch seinen überwiegenden Gehalt an Paraffinen vom Steinkohlentheer unterscheidet,[2]) ist bereits auch eine ganze Reihe von aromatischen Verbindungen, identisch

[1]) Schimmel & Co., Bericht vom Oktober 1894.
[2]) Vergl. Krafft, Ber. chem. Ges. XXI, 2256.

mit den im Steinkohlentheer aufgefundenen, nachgewiesen worden. So wurden darin beobachtet: die Kohlenwasserstoffe[1]) Benzol, Toluol, Xylole, Mesitylen, Naphtalin, Picen,[2]) Chrysen; ferner Phenol, Kresole, Kreosol[3]) und von basischen Bestandteilen: Pyridin, α- und β-Pikolin, Lutidin, Collidin.[4])

Letztere Pyridinbasen sind im Laboratorium der Riebeckschen Montanwerke zu Webau bei Weifsenfels aus dem Braunkohlentheer in gröfserem Mafsstabe dargestellt[4]) worden.

Neben diesen unter 200° siedenden Pyridin-Basen enthält der Braunkohlentheer noch höher, bis 300° siedende basische Oele, welche bisher noch nicht untersucht sind. Herr Direktor Dr. Krey, technischer Leiter der Paraffinfabriken der Riebeck'schen Montan-Werke zu Webau bei Weifsenfels, hatte die Güte, mir diese Oele in liberalster Weise zur Verfügung zu stellen. Die mit letzteren angestellten Versuche haben ergeben, dafs in diesen hochsiedenden Oelen vorzugsweise Chinolinbasen — voraussichtlich neben Pyridinbasen — vorliegen. Chinolinbasen sind bisher im Braunkohlentheer noch nicht nachgewiesen worden. Die Zahl der hier in Mischung vorhandenen Basen ist offenbar eine sehr grofse, so dafs, obwohl die mir zur Untersuchung übergebenen Oele von 230 bis etwa 270° in Fraktionen von 5 zu 5° bereits getrennt waren doch der Isolierung der einzelnen Basen sich grofse Schwierigkeiten, in den Weg stellten. Das zu diesem Zweck von mir eingeschlagene Verfahren bestand darin, dafs die einzelnen Fraktionen, welche eine gelbbraune Färbung zeigten, nochmals mit Wasserdampf destilliert wurden. Die Basen wurden dem Destillat durch Aether entzogen, dann in die Pikrate verwandelt und letztere durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser resp. Alkohol zu trennen versucht. Die aus den Pikraten durch Alkali wieder in Freiheit gesetzten und durch Destillation nochmals gereinigten Basen zeigten in der Bildung von Bichromaten, Platinsalzen und der Fähigkeit, Jodalkyle zu addieren, im allgemeinen den Charakter der Chinolinbasen, indefs erwiesen sie

---

1) Heusler, ibid, XXV, 1665.

2) Burg, ibid. XIII, 1834.

3) Vergl. Riehm, ibid. XXIV, 103c.

4) Nach gütiger Mitteilung des Herrn Direktor Dr. Krey zu Webau.

sich durch die Unfähigkeit, wohldefinierte krystallisierte Derivate zu liefern, meist noch als Gemenge.

Hingegen wurde aus der Fraktion 240—245° Chinolin in ganz reinem Zustande isoliert. Das aus dieser Fraction durch Fällen der ätherischen Lösung mit einer Lösung von Pikrinsäure in Aether gewonnene rohe Pikrat erwies sich als ein Gemenge mehrerer Pikrate, welche durch Umkrystallisieren aus Weingeist getrennt wurden.

Der in Weingeist am schwersten lösliche Teil — gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 203° — erwies sich als identisch mit dem Pikrat des Chinolins.

0,1191 g gaben 17 ccm Stickstoff bis 754 mm Druck und 20° C. = 0,0190492 g Stickstoff = 15,99 Proz.

Berechnet für:	$C_9H_7N + C_6H_3N_3O_7$	Gefunden:
Prozente:	N : 15,64	15,99.

Die aus dem Pikrat durch Alkali abgeschiedene Base zeigte den Siedepunkt 230° und gab ein aus Alkohol in grofsen, grüngelben Nadeln krystallisierendes Jodmethylat vom Schmelzpunkt des Chinolinjodmethylats.

Auch das Jodäthylat erwies sich mit dem des Chinolins (Schmelzpunkt 153°) als identisch.

III. O. Doebner: Ueber das Polysulfhydrat des Brucins.

(Eingegangen den 29. November 1894.)

Durch Einwirkung des Ammoniumpolysulfids auf eine alkoholische Strychninlösung hat A. W. Hofmann[1]) bereits 1867 ein für die Theorie der Sulfide interessantes, orangerotes Strychnin-Polysulfid erhalten, welchem nach späteren Untersuchungen[2]) dieses Forschers die Zusammensetzung $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2S_6$ zukommt. Veranlafst durch diese letzteren Versuche, bei deren Ausführung ich damals mitwirkte, habe ich bereits vor Jahren nach dem gleichen Verfahren aus Brucin ein orangerotes Polysulfid dargestellt und gefunden, dafs das letztere nicht ein Wasserstoff-Hexasulfid, sondern ein Wasserstoff-Octosulfid: H_2S_8 enthält. Diese Versuche wurden bisher nicht

[1]) A. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. I, 81.
[2]) ibid. X, 1087.

publiziert. E. Schmidt[1]) hat inzwischen nach einem anderen Verfahren, nämlich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholischen Lösungen der Alkaloide bei Luftzutritt sowohl aus Strychnin ein mit dem Hofmann'schen identisches Polysulfid, wie auch aus Brucin zwei Polysulfide gewonnen, von denen das eine orangerote, welches in seinen Eigenschaften und in der Zusammensetzung dem von mir erhaltenen sehr nahe steht, die Formel $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2 + 2H_2S_3$ nach Schmidt's Beobachtungen besitzt.

Neuere, von mir angestellte Versuche, Polysulfide anderer Basen mittelst Ammoniumpolysulfids darzustellen und die Reaktion eventuell als Kriterium für die Struktur von Basen und besonders Pflanzen-Alkaloiden zu verwerten, — Versuche, die allerdings nicht das erwünschte Resultat lieferten — veranlafsten mich, das nach diesem Verfahren schon früher dargestellte Polysulfid des Brucins nochmals zu untersuchen, um die früheren Ergebnisse zu kontrollieren. Nachdem die Polysulfide der Strychnos-Alkaloide nach den neuesten Beobachtungen Harnack's (s. später) auch physiologisches Interesse erlangt haben, erscheint es mir nicht überflüssig, meine Beobachtungen über das Polysulfid des Brucins mitzuteilen. Die Darstellung des Brucinpolysulfids geschah nach dem von Hofmann für die Strychninverbindung angegebenen Verfahren: Brucin wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung zu einer überschüssigen, filtrierten Lösung von Schwefel in alkoholischem Schwefelammonium gesetzt und die Lösung in einem lose bedeckten Becherglase 24 Stunden sich selbst überlassen. Es hatten sich reichlich grofse, orangerote Krystalle des Polysulfids ausgeschieden. Die Krystalle wurden gesammelt, rasch zerkleinert, zur Entfernung etwa beigemischten Schwefels mit Schwefelkohlenstoff wiederholt geschüttelt, dann noch mit absolutem Alkohol extrahiert, um etwa beigemengtes Brucin zu entfernen, hierauf im Vakuum rasch getrocknet und analysiert.

Diese frisch bereiteten Krystalle sind orangerot, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und lieferten bei der Analyse verschiedener Präparate dieselben Zahlen.

[1]) E. Schmidt, Liebig's Annalen Bd. 180, S. 299. Berichte d. chem. Ges. VIII, 1267; X, 1288.

I. 0,1828 g gaben 0,0977 H_2O und 0,3413 CO_2.
II. 0,2103 g gaben 0,3903 CO_2 und 0,1075 H_2O.
III. 0,1978 g gaben 0,3699 CO_2 und 0,1007 H_2O.
IV. 0,2498 g, nach Carius zersetzt, gaben 0,4441 $BaSO_4$ = 0,0609 g Schwefel = 24,41 Proz.
V. 0,5811 g gaben 1,0202 $BaSO_4$ = 0,1401 S = 24,19 Proz.
VI. 0,2312 g gaben 0,4130 $BaSO_4$ = 0,05672 S = 24,53 Proz.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	50,92	50,62	51,00	—	—	—
H	5,94	5,68	5,65	—	—	—
S	—	—	—	24,41	24,19	24,53

Theorie für $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2H_2S_8 + 2H_2O$:

C	52,02
H	5,18
S	23,66

Die angegebenen analytischen Resultate stimmen mit den von Schmidt[1]) bei der Analyse des roten, mittelst Schwefelwasserstoffes dargestellten Brucinpolysulfids erhaltenen Zahlen ziemlich überein (Schmidt fand im Mittel 51,86 Proz. C, 5,52 Proz. H, 24,56 Proz. S) nur wurde der Kohlenstoff von Schmidt fast 1 Proz. höher gefunden.

Die von Schmidt zuletzt[2]) angenommene Formel:

$$(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3(H_2S_6)_2$$

verlangt: C 52,73 Proz., H 5,22 Proz., S 24,45 Proz.

Die Differenzen im Kohlenstoffgehalt und das später mitzuteilende Verhalten gegen arsenige Säure machen es indefs wahrscheinlich, dafs die einerseits mittelst Schwefelammonium, andererseits mittelst Schwefelwasserstoff dargestellten Polysulfide des Brucins verschieden sind.

Um die Natur des Polysulfids noch weiter festzustellen, wurde nach der von Hofmann beim Strychninpolysulfid mit Erfolg angewandten Methode eine bestimmte Gewichtsmenge des mittelst Schwefelammons dargestellten Brucinpolysulfids in eine Lösung von überschüssiger arseniger Säure in stark verdünnter Salzsäure eingetragen, einige Zeit damit erwärmt, sodann der gelbe, aus einem Gemenge von Schwefelarsen und Schwefel bestehende Niederschlag

---

1) E. Schmidt, Liebig's Annalen Bd. 180, Seite 299.
2) E. Schmidt Ber. chem. Ges. X., 1288.

abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die gefundenen Prozente des Schwefelarsen-Niederschlags beziehen sich auf die angewandten Mengen des Polysulfids.

0,5814 g gaben 0,1674 g $As_2 S_3 + S_{21}$ = 28,79 Proz.
0,4291 g gaben 0,1212 g „ „ = 28,25 „
0,2681 g gaben 0,0781 g „ „ = 29,13 „

Nach der Umsetzungsgleichung: $3 [(C_{23} H_{26} N_2 O_4)_2 H_2 S_8 + 2 H_2 O] + As_2 O_3 + 6 HCl = 6 C_{23} H_{26} N_2 O_4, HCl + As_2 S_{24} + 6 H_2 O$ berechnet sich die Prozent-Menge des Schwefelarsen-Niederschlags $As_2 S_{24}$ zu 28,28 Proz.

Schmidt[1]) erhielt bei der mittelst Schwefelwasserstoff dargestellten roten Brucinverbindung durch Umsetzung mit arseniger Säure im Mittel 31,4 Proz. des Schwefelarsen-Niederschlages und leitet daraus folgende Umsetzungsgleichung ab:

$$3 [Br_3 + 2 H_2 S_6] + 2 As_2 O_3 = 2 As_2 S_{18} + Br_6 + 6 H_2 O,$$

welche 30,83 Proz. des Niederschlages $As_2 S_{18}$ verlangt. Diese Abweichungen von meinen Resultaten sprechen mit grofser Wahrscheinlichkeit für die Verschiedenheit des mittelst Schwefelwasserstoffes von Schmidt und des mittelst Schwefelammons von mir dargestellten Brucinpolysulfids, welchem nach obigen Resultaten sehr wahrscheinlich die Formel $(C_{23} H_{26} N_2 O_4)_2 H_2 S_8 + 2 H_2 O$ zukommt.

In letzterer Brucinverbindung dürfte mithin ein Wasserstoff-Octosulfid enthalten sein. Versetzt man das Brucinpolysulfid mit Mineralsäuren, so scheidet sich ein unbeständiges Oel aus, welches möglicherweise den genannten Körper darstellt, das sich aber alsbald in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerlegt.

Von dem Strychninpolysulfid, welches Jahre lang in einem lose verschlossenen Glasgefäfs ohne irgend welche Veränderung aufbewahrt werden kann, unterscheidet sich das Brucinpolysulfid sehr prägnant durch seine aufserordentliche Unbeständigkeit. Schon nach wenigen Tagen riecht es stark nach Schwefelwasserstoff und verliert seine rote Farbe allmählich. Ein etwa 14 Tage in trockenem Glasgefäfs aufbewahrtes Präparat zeigte nur noch einen Schwefelgehalt von etwa 15 Proz. (statt 23,6 Proz.) und lieferte, mit arseniger Säure behandelt, nur etwa 17 Proz. des aus Schwefelarsen und Schwefel bestehenden Niederschlags (statt 28,28 Proz.). Ein während

[1]) Schmidt, Ber. chem. Ges. X., 1289.

der Sommerferien in einem gut verschlossenen Glasgefäfs aufbewahrtes Präparat hatte seine rote Färbung ganz verloren und erwies sich im wesentlichen als ein Gemenge von Brucin und Schwefel. Wegen dieser Zersetzlichkeit ist es, wie oben bereits hervorgehoben wurde, durchaus erforderlich, zur Analyse und zu der Behandlung mit arseniger Säure nur ein in der oben angegebenen Weise ganz frisch dargestelltes und rasch im Vacuum getrocknetes Präparat zu verwenden; nur mit derartigen Präparaten wurden konstant übereinstimmende Resultate erhalten.

Die auf den ersten Blick auffallende grofse Verschiedenheit in der Beständigkeit des Strychnin- und Brucinpolysulfids erklärt sich einigermafsen aus dem aus der Analyse sich ergebenden Krystallwassergehalt des Brucinpolysulfids, welcher die Zersetzung desselben offenbar begünstigt, während das Strychninpolysulfid kein Krystallwasser enthält. Uebrigens krystallisiert bekanntlich auch Brucin selbst mit, Strychnin ohne Krystallwasser. Andererseits dürfte das Molekül eines Octosulfids an sich schon labiler konstruiert sein, als ein Hexasulfid.

Herr Prof. Harnack hat, meinem Wunsch entsprechend, die physiologische Wirkung der beiden Polysulfide des Strychnins und Brucins gütigst untersucht und hat über die bemerkenswerten Ergebnisse dieser Untersuchung kürzlich [1]) berichtet. Demnach bewahren die beiden Alkaloide auch in den Polysulfiden im allgemeinen ihre eigentümliche Wirkung. Die Brucinverbindung wird — ihrer leichteren Zersetzlichkeit entsprechend — bei subkutaner Injektion im Unterhautzellgewebe augenscheinlich leichter dissociiert als die des Strychnins, daher beim Frosch fast unmittelbar die kurareartige Wirkung des Brucins eintritt. Beim Kaninchen dauert es hingegen — stets subkutane Injektion vorausgesetzt — 2 bis 4 Tage, bis Wirkung und dann auch rasch der Tod eintritt. Die Strychninverbindung hingegen — entsprechend ihrer gröfseren Beständigkeit bleibt beim Kaninchen, zu mehreren Centigrammen subkutan appliziert, unwirksam, während sie beim Frosch einen höchst protrahierten Krampfzustand hervorruft.

[1]) Harnack, Archiv für experim. Pathologie und Pharmakologie Bd., XXXIV S. 156.

Ueber Scharlachsäure, ein Thioharnstoffderivat der Glyoxylsäure.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 6. XII. 1894.)

Im Juli 1876 berichtete E. Grimaux[1]) über die Synthese des Allantoïns, welches er durch 10stündiges Erhitzen von Glyoxylsäure mit Harnstoff auf 100° erhalten hatte. Die Bildung des Allantoïns wurde von mir zum Nachweise der Glyoxylsäure unter den Oxydationsprodukten des Aldehyds benutzt, was ich gelegentlich einer Mitteilung über Acetylenharnstoff in den Ber. d. d. chem. Gesell. 1878, 1784 erwähnte. Zur Darstellung dieses Harnstoffderivats wurde der Glyoxylsäure enthaltende Sirup mit etwas konzentrierter Salzsäure und mit Harnstoff versetzt und die Flüssigkeit einfach auf dem Wasserbade verdampft. Der Verdampfungsrückstand hinterliefs nach der Behandlung mit kaltem Wasser das Allantoïn.

Die Einwirkung von Thioharnstoff auf Glyoxylsäure scheint bislang nicht studiert worden zu sein; ich habe keine Angaben darüber in der mir zugänglichen Litteratur gefunden. Allerdings hat A. Dixon, Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1893. Ref. 586 nachgewiesen, dafs aus der Dichloressigsäure beim Behandeln mit Thioharnstoff, Thiohydantoïnchlorhydrat entsteht, aber das Thiohydantoïn ist ein Abkömmling der Glykolsäure und nicht der Glyoxylsäure und demnach verläuft bei seiner Entstehung auch ein Reduktionsprozefs. Die Dichloressigsäure kann auf Kosten des Sulfoharnstoffs direkt in Monochloressigsäure, sie kann aber auch durch Vermittlung von Wasser in Glyoxylsäure umgewandelt werden, welche ihrerseits in Oxalsäure und Glykolsäure übergeht. Von der Monochloressigsäure resp. der Glykolsäure deriviert das Thiohydantoïn.

Nach diesen Angaben konnte erwartet werden, dafs auch die Glyoxylsäure mit Sulfoharnstoff infolge gleichzeitigen Verlaufs eines Reduktionsprozesses zu Thiohydantoïn resp. Thiohydantoïnsäure zusammentrete. Die ersten schon vor Jahresfrist ausgeführten Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1876, 1131 Corresp.; siehe auch dieses Archiv 232, 552.

suche ergaben jedoch ein anderes Resultat. Beim Eindampfen einer Mischung gleicher Gewichtsmengen Thioharnstoff, Glyoxylsäure, etwas Alkohol und einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure entwichen Dämpfe, welche mit Bleiacetat benetztes Papier schwärzten, also Schwefelwasserstoff enthielten; der dickflüssige Rückstand zeigte sich nach dem Erkalten durchsetzt mit dunkelfarbigen Pünktchen, die kein Schwefel, sondern eine schwefelhaltige Verbindung waren, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und in Wasser, leicht löslich in verdünntem Ammoniak und in Natronlauge. Die alkalischen Lösungen besafsen eine prachtvolle rotgelbe Färbung. Eine kleine Menge des Pulvers entwickelte nach dem Verteilen auf der Haut beim Verreiben mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge das herrlichste Scharlach. Dieser interessante Körper ging aber aus dem beschriebenen Verfahren in so geringer Menge hervor, dafs die Ermittelung seiner Zusammensetzung zu grofse Opfer an Material erheischt hätte. Er war ersichtlich nur ein untergeordnetes Produkt der Reaktion, welche der Hauptmenge nach zu einem dicken Sirup führte, der leicht löslich war in Wasser, Alkohol und Alkalien und einen Stoff enthalten mufste, welcher, das zeigte die gelbe Färbung der Filter, durch welche die wässrige Lösung gedrungen war und die rote Farbe der alkalischen Lösungen, mit dem erwähnten Pulver in verwandtschaftlichen Beziehungen stehen mufste. Naturgemäfs konnten dieselben nicht diejenigen sein, welche zwischen Thiohydantoïn und Thiohydantoïnsäure obwalten, da ja doch das dem Thiohydantoïn zu vergleichende Pulver in alkalischen Medien geradezu zerfliefst. Versuche, das gewünschte Pulver aus Dichloressigsäure zu erhalten, schlugen ebenso fehl wie solche, in welchen Formaldehyd angewendet wurde.

Endlich fand ich, dafs das gesuchte Pulver gewonnen werden kann in viel besserer Ausbeute und von ansehnlicherem Aeufseren durch alleiniges Zusammenreiben von Thioharnstoff und Glyoxylsäure und Stehenlassen der Mischung und zwar ist seine Bildung auf diesem Wege ein Mittel zur Erkennung selbst sehr kleiner Mengen der beiden erwähnten Körper.

Verreibt man in einem Mörser 6 g Sulfoharnstoff mit 5 ccm = 6,6 g Glyoxylsäure, so entsteht unter Aufblähen und geringfügiger Gasentwicklung anscheinend zunächst ein weifser salzartiger Körper,

der rasch in eine Salbe übergeht, welche anfangs ziemlich dünnflüssig ist aber mit der Zeit immer dicker und zäher wird. Nach zwei Stunden etwa färbt sich die Masse gelb, die Farbe nimmt an Intensität rasch zu und geht von der dritten Stunde ab in Roth über. Am anderen Morgen liegt eine schön siegellackfarbene, sehr zähe Masse vor, welche nach dem Uebergiefsen mit absolutem Alkohol und Drücken mit dem Pistill den herrlichen Glanz der Cantharidenflügel zeigt. Die Masse wurde in eine Kochflasche übergeführt und dreimal mit viel absolutem Alkohol und ebenso oft mit einer reichlichen Menge von Aceton ausgekocht. Es bleibt das gesuchte Pulver in der Farbe des Zinnobers ungelöst; es lösen sich unveränderter Sulfoharnstoff, sowie ein Produkt, welches in den erwähnten Solventien und in Wasser, auch in ätherhaltigem Alkohol ungemein leicht löslich ist und in verwandtschaftlicher Beziehung zu dem oben erwähnten Pulver, welches an Schwefelkohlenstoff durchaus nichts abgiebt, steht. Läfst man nämlich die vereinigten Auszüge langsam verdunsten, so beobachtet man die Abscheidung farbloser, stark lichtbrechender Krystalle und eines dunkelfarbigen Pulvers, welches sich perlschnurartig an den Gefäfswänden absetzt. Nur das dunkle Pulver löst sich mit der erwähnten Farbe in verdünnter Lauge, nicht die glänzenden Krystalle, welche nach geeigneter Abscheidung bei 172⁰ schmelzen und nichts anderes sind, wie unveränderter Sulfoharnstoff. Derselbe wurde zur Identifizierung mittelst salpetriger Säure in Rhodanammonium übergeführt und durch Verreiben mit etwas Glyoxylsäure und Stehenlassen wieder in das rote Pulver übergeführt, welches mit Wasser isoliert wurde. Die Lösung des Sulfoharnstoffs zeigt gegen Bleiacetat, Quecksilbernitrat, Silbernitrat das bekannte Verhalten.

In der letzten Mutterlauge von tief dunkelbrauner Farbe mufs aber die Hauptmenge der Glyoxylsäure stecken und zwar im gebundenen und nicht in freiem Zustand, denn in diesem Falle hätte sie sich als Kalksalz abscheiden lassen müssen, was jedoch nicht gelang. Der mit Wasser verdünnte Sirup liefert auf Zusatz von Silbernitrat, Bleiacetat-, Quecksilbernitratlösung-Niederschläge von ganz ähnlicher Form nnd Färbung wie die alkalische Lösung des vorhin erwähnten roten Pulvers. Auch dies Verhalten deutet an, dafs das Letztere und die in der letzten Mutterlauge enthaltene Substanz, die unwill-

kürlich an die Allantursäure, resp. Lantanursäure oder das Difluan erinnert, mit einander verwandt sein müssen.

Dieser Schlufs wird noch gestützt durch das Resultat des folgenden Versuchs. Die letzte Mutterlauge wurde mit Wasser und Natronlauge versetzt und so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich und die zunächst entstandene prächtig rote Farbe in ein mattes Braun übergegangen war. Beim Ansäuern der Lösung entwichen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und es schied sich allmählich derselbe Stoff ab, in welchen das rote Pulver beim Kochen mit verdünnten Alkalien übergeführt werden kann. In der Lösung findet sich viel Sulfoharnstoff und Oxalsäure vor. Ersterer wurde mit salpetriger Säure in Rhodanammon übergeführt, letztere als Kalksalz abgeschieden.

Scharlachsäure.

Das rote Pulver besitzt im lufttrocknen Zustand die Farbe des Zinnobers. Es verliert im Vakuumexsikkator kein Wasser. In Alkohol, Aether, Aceton ist es aufserordentlich schwer löslich, ebenso in kaltem Wasser, welches gleichwohl eine gelbe Färbung annimmt. In dem Wasser verteilt es sich derart, dafs man beim Daraufsehen fein verteiltes Gold zu sehen glaubt. Es ist schwer löslich in verdünnter Salzsäure, leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Beim Erwärmen dieser Lösung wird der Körper zerstört. Es spaltet sich Schwefel ab, welcher mit der Zeit wieder verschwindet und es entweichen Kohlensäure, schweflige Säure, aufserdem wird Ammoniak erzeugt. Die charakteristischste Reaktion des roten Pulvers besteht aber zweifellos in der Färbung der alkalischen oder ammoniakalischen Lösung. Insbesondere die erstere ist prachtvoll rotgelb und bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lange beständig, wenn auch das Rot allmählich zurücktritt und die Tinte mehr zu einem satten Gelb wird, etwa nach 6 Tagen, und von solcher Intensität, dafs die Lösung von 0,8 mg noch 1,5 l Leitungswasser eine deutliche Färbung erteilt. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper total ohne zu schmelzen oder Asche zu hinterlassen. Operiert man in einem Reagiercylinder, so scheinen durch den erzeugten Gasstrom Stäubchen desselben fortgerissen zu werden, denn das an den Gefäfswänden sich niederschlagende Sublimat erteilt

darüber fliefsender verdünnter Natronlauge noch eine schwache Rotfärbung.

Die analytischen Bestimmungen, welchen der Körper unterworfen wurde, lassen keinen Zweifel darüber, dafs derselbe entstanden ist durch Zusammentritt von einem Molekül Glyoxylsäure und zwei Molekülen Sulfoharnstoff unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser, gemäfs folgender Gleichung:

$$C_2H_2O_3 + 2 . CSN_2H_4 = C_4H_6N_4S_2O + 2H_2O,$$

also nach einem Kondensationstypus, wie er für den gewöhnlichen Harnstoff geläufig ist. Danach mufs der rote Körper verglichen werden mit dem Allantoïn, was zu Bedenken Veranlassung giebt. Die rote Farbe, die Bildungsweise und die analytischen Funde sprechen dafür, dafs die Substanz nicht Thioallantoïn ist, sondern dafs sie entstanden ist durch Verkuppelung zweier Moleküle Thioallantoïn, welche unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff zu einem Disulfid zusammengetreten sind. Die Substanz wurde zum Zweck der Analyse im Exsikkator getrocknet, in welchem die lufttrockene Substanz 0,8 Proz. an Gewicht verlor.

0,2172 g Substanz lieferten 0,2026 Kohlensäure und 0,0675 g Wasser, entsprechend 25,44 Proz. C und 3,45 Proz. H.

0,0965 g Substanz lieferten 0,028 g Stickstoff oder 29,02 Proz. N.
0,1125 g „ „ 0,0329 g „ „ 29,24 „ N.

Versuche, den Schwefel durch Glühen mit Soda und Salpeter zu bestimmen, ergaben kein genaues Resultat, denn bei noch so vorsichtigem Erhitzen war der Geruch nach Schwefelverbindungen wahrnehmbar. In Uebereinstimmung mit dieser Erfahrung wurde in zwei Analysen etwas weniger Schwefel gefunden, als sich für einen Körper von der Zusammensetzung $(C_4H_5N_4S_2O)_2$ berechnet.

Berechnet:		Gefunden:	
$(C_4H_5N_4S_2O)_2$	$C_4H_6N_4S_2O$		
C 25,4 Proz.	25,26 Proz.	25,44 Proz.	
H 2,64 „	3,16 „	3,45 „	
N 29,63 „	29,47 „	29,02 „	29,24 Proz.

Ich nenne den roten Körper nach seiner hervorstechendsten Eigenschaft Scharlachsäure.

Die alkalische Lösung der Scharlachsäure giebt auf Zusatz von Thonerdesulfat einen pfirsichblütfarbenen Niederschlag. Schöner, aber ähnlich in Farbe ist der Bleiniederschlag. Durch Silbernitrat wird aus der ammoniakalischen Lösung der Scharlachsäure ein purpur-

farbener, allmälig dunkel werdender, in verdünnter Essigsäure unlöslicher Niederschlag gefällt, während der mit Quecksilberchlorid erzeugte Niederschlag morgenrot gefärbt ist und beim Verweilen in der Flüssigkeit noch lebhafter getönt wird. Kupfersulfat fällt aus der ammoniakalischen Lösung der Säure einen purpurfarbenen, ins Blaue ziehenden Niederschlag, welcher auf Zusatz von verdünnter Essigsäure ganz dunkelblau wird. Ferridcyankalium, sowie Bichromat und Schwefelsäure oxydieren die Substanz, welche von Salpetersäure vollkommen zerstört wird. Uebergiefst man die Scharlachsäure mit Alkohol und trägt metallisches Natrium ein, so scheidet sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung ein Natriumsalz ab, welches in Wasser mit der bekannten Farbe löslich ist.

Die Scharlachsäure zersetzt sich beim Kochen ihrer alkalischen Lösung. Es spaltet sich Sulfoharnstoff daraus ab und es entweicht Ammoniak. Wird die Lösung angesäuert, nachdem ihre Farbe in ein mattes Braun übergegangen ist, so entweichen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und es scheidet sich ein gelber, voluminöser Körper ab, der sich bei längerem Stehen in der Flüssigkeit von selbst in ein dichtes rotes Pulver verwandelt. Diese Umwandlung läfst sich rasch bewerkstelligen. Der abfiltrierte, gewaschene, voluminöse gelbe Körper wird in Wasser suspendiert und dann aufgekocht. Aus den gelben Massen bricht scheinbar ein blutroter Strom hervor, so dafs man glauben könnte, es entstände vorübergehend eine dunkelblutrote Lösung, während sich doch nur die Umwandlung zweier in Wasser schwer löslicher Formen derselben Substanz vollzog.

Das Produkt der Reaktion, einerlei ob seine Farbe gelb oder rot ist, unterscheidet sich von der Scharlachsäure in der wichtigsten Eigenschaft, es löst sich nämlich in verdünnter Natronlauge zu einer fast nicht gefärbten Flüssigkeit und demzufolge werden Filter, an welchen die Substanz haftet, beim Benetzen mit Natronlauge entfärbt. Die ammoniakalische Lösung des Körpers giebt auf Zusatz von Silbersalpeter einen gelben, amorphen Niederschlag, während Kupfersulfat eine rostfarbene Fällung erzeugt. Die Abscheidungen sind in verdünnter Essigsäure nicht löslich.

Ich habe den Uebergang der Scharlachsäure in die neue Substanz genauer zu verfolgen gesucht. Die Lösung von 0,1419 g

Scharlachsäure in verdünnter Natronlauge entwickelte beim Kochen bis zum Verschwinden der charakteristischen Färbung 2,67 Proz. Stickstoff in Form von Ammoniak und lieferte nach dem Ansäuern 0,0568 g oder ca. 40 Proz. des neuen roten Körpers. Die Menge des beim Ansäuern entweichenden Schwefelwasserstoffs, welcher in Bleiacetat aufgefangen wurde, war ebenfalls gering. Das Filtrat vom roten Körper gab nach der Behandlung mit salpetriger Säure starke Rhodanreaktion, auf Oxalsäure wurde nicht geprüft.

Darmstadt, 6. Dezember 1894.

Chem. Technisches Laboratorium (Privat).

Zur Kenntnis der Glyoxylsäure.

II. Abteilung.

Von Dr. Carl Böttinger.

Eingegangen den 20. Dezember 1894.

Kondensation mit Phenolen.

Einleitung.

In den nachfolgenden Blättern beschreibe ich einige Körper, welche bei der Einwirkung der Glyoxylsäure auf verschiedene mehratomige Phenole entstehen und welche das Interesse auch dadurch in Anspruch nehmen, weil ihre Eigenschaften in mehrfacher Hinsicht an die der natürlichen Gerbstoffe erinnern. Sie entstehen, wenn die Glyoxylsäure mit dem betreffenden Phenol gemeinsam in etwas Alkohol gelöst wird und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen bleibt in mehreren Formen, sämtlich gemäfs dem allgemeinen Schema

$$C_2H_2O_3 + 2\,(\text{Oxyphenol}) = [C_2O_2 + 2\ \text{Oxyphenol}] + H_2O.$$

Nun ist es ja klar, dafs die Glyoxylsäure in zweierlei Weise mit den Phenolen reagieren kann, einmal in dem Sinne, dafs dem Acetal entsprechende Aether entstehen, z. B.

$$\begin{array}{l} \quad\ \ \text{COOH} \\ \quad\ \ | \\ \text{HC}\!<\!\begin{array}{l}\text{OR}\\ \text{OR},\end{array} \end{array}$$

es können aber auch wahre Kondensationsprodukte nach der Definition A. v. Baeyer's erzeugt werden, in welchen also die Ver-

kuppelung durch die Kohlenstoffatome bewerkstelligt wird, wie es folgende Formel veranschaulicht:

$$HC\begin{matrix} COOH \\ < \begin{matrix}(R\text{-}H)\,OH \\ (R\text{-}H)\,OH\end{matrix}\end{matrix}$$

wo unter R stets der Rest eines mehratomigen Phenols zu verstehen ist. Ein hierher gehöriger Abkömmling des Resorcins ist bereits bekannt. Ich habe beim Durchsehen der Litteratur gefunden, dafs Herr H. Causse (Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1891, Ref. 10) einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_6$ beschrieben hat. Es war mir diese Mitteilung entgangen, als ich meine Notiz „zum Nachweise der Glyoxylsäure“ in diesem Archiv (232. Band I. Heft 1894) zum Abdruck brachte; aller Wahrscheinlichkeit nach hat Herr Causse von meinen Arbeiten über Diphenopropionsäure (Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1883, 2071) und Dipyrogallopropionsäure (Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1883, 2404) sowie von der in derselben Zeitschrift 1884, 1476 abgedruckten Fufsnote keine Kenntnis genommen, da er seinem Körper, welchen er auch aus dem Chloral erhalten hatte, ohne weiteres die Konstitution eines Acetals beilegte:

$$H-\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}<\begin{matrix}O\,C_6H_4\,OH \\ O\,C_6H_4\,OH\end{matrix}$$

Nach meinen Untersuchungen dürfte Herr Causse thatsächlich einen Körper $C_{14}H_{12}O_6$ in den Händen gehabt haben. Seine Angaben über die Diacetylverbindung, welche der Glyoxylsäure- und der Chloralabkömmling liefern und die vorstehende Konstitution beweisen soll, und welche bei 252—253° zu einer roten Flüssigkeit schmelze, vermag ich aber durchaus nicht zu bestätigen, wie in den weiter unten mitgeteilten Angaben näher dargelegt werden wird.

Die Glyoxylsäure tritt auch, und das ist das Bedeutsame der Reaktion, mit dem Resorcin nicht zu einer, sondern zu zwei Verbindungen zusammen.

Ehe ich aber in die Beschreibung des speziellen Falls eintrete, dürfte es sich empfehlen über den Reaktionsmechanismus, welcher sich bei der Verkuppelung der Glyoxylsäure mit den vier Phenolen

Resorcin und Brenzcatechin — Phloroglucin und Pyrogallol

vollzieht, im Allgemeinen zu berichten. Zunächst sei noch erwähnt, dafs die Glyoxylsäure unter den angeführten Versuchsbedingungen

nicht mit Hydrochinon oder Hydrochinondimethyläther, auch nicht mit Gallussäure und Salicylsäure verkuppelt werden konnte. Allerdings hat sich gezeigt, daſs die Gallussäure geneigt ist, die Glyoxylsäure mechanisch zu binden. Mit Tetraoxybenzolen habe ich keine Versuche ausgeführt, weil mir dieselben nicht zur Verfügung standen. Etwaige Kondensationsprodukte derselben würden die Zusammensetzung der verdoppelten Gallussäure besitzen.

Die vorhin erwähnten vier Phenole liefern bei der Reaktion wasserlösliche Produkte, deren Lösungen mit Ausnahme des Phloroglucinderivats im Exsikkator zu farblosen oder doch nur ganz schwach gelblich gefärbten harten, wasserhaltigen Firnissen austrocknen. Resorcin und Phloroglucin treten mit der Glyoxylsäure auſserdem zu Substanzen zusammen, welche sich in kaltem Wasser kaum auflösen; das Phloroglucin liefert endlich noch einen Stoff, der sich auch in kochendem Essigäther nicht mehr löst. Die Abkömmlinge dieses Phenols sind von Haus aus gefärbt.

Verhalten gegen Leimlösung. Wie die wässrige Lösung der Dipyrogallopropionsäure, so geben auch die wässrigen Lösungen dieser wasserlöslichen Kondensationsprodukte beim Versetzen mit Leimlösung Niederschläge. Aus der Lösung des Phloroglucinderivats fallen sofort dichte Flocken, die Lösung des Resorcinderivats liefert Flocken, welche sich auf Zusatz gesättigter Salmiaklösung schön absetzen. Dagegen entsteht in der Lösung des Brenzcatechinderivats auf Zusatz von Leimlösung eine rasch verschwindende milchige Trübung, nach Zufügen von Salmiak aber ein zusammengebackener Niederschlag. Die Lösung des Pyrogallolderivats liefert von vornherein eine starke Trübung eines fein verteilten Niederschlags, welcher sich auf Zusatz von Salmiaklösung zu einer dichten Masse zusammenballt.

Verhalten gegen Brom. Die wässrigen Lösungen unserer Kondensationsprodukte reagieren auch mit Brom. Die wässrige Lösung des Resorcinderivats liefert bei vorsichtigem Zusatz von Brom einen dunkelfarbigen Niederschlag, welcher sich in schwere gelbe Flocken verwandelt, sobald das Haloid im Ueberschuſs zugesetzt wird. Diese verschwinden nicht beim Aufkochen der bromhaltigen Flüssigkeit. Ganz dasselbe Verhalten gegen Brom zeigt die wässrige Lösung des Phloroglucinkörpers. Dagegen löst sich der von

Brom in der wässerigen Lösung des Brenzcatechinkörpers erzeugte Niederschlag in überschüssigem Bromwasser wieder vollständig auf. Wird die rotgelbe, klare Lösung aufgekocht, so scheidet sich ein zusammengebackener Niederschlag aus. Im Gegensatz hierzu liefert die wässrige Lösung des Pyrogallolderivats auf Zusatz von Brom weder in der Kälte noch beim Kochen eine Fällung. Das Pyrogallolderivat verhält sich demnach gegen Brom wie in Wasser gelöste Dipyrogallopropionsäure, oder Tannin, oder Eichenholzgerbsäure, während das Resorcin- resp. das Phloroglucinderivat die Reaktion der wässrigen Lösungen der Rindengerbstoffe zeigen. Näheres darüber ist in meinen Arbeiten über Hemlockgerbsäure (Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1884, 1041) und Rindengerbsäuren (Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1884, 1123) nachzulesen.

Durch die Behandlung mit Brom werden sämtliche Körper tiefgehend verändert, denn beim Auflösen der Abscheidungen in Alkali oder auf Zusatz von Alkali zur bromhaltigen Lösung des Pyrogallolkörpers treten nicht mehr die zum Teil prachtvollen Farbreaktionen ein, welche mehreren der Substanzen eigentümlich sind. Diese Farbreaktionen treten auf, wenn die wässrige Lösung der Kondensationsprodukte mit mehr oder weniger Alkali, Ammoniak oder Soda versetzt wird, sie erscheinen nicht oder nur vorübergehend, wenn den wässrigen Lösungen erst Zinkstaub und dann das Alkali zugefügt und die Luft abgehalten wird. Es ist beachtenswert, dafs die Farbe der alkalischen Lösung des Phloroglucinderivats auch noch vermöge der roten Streifen, welche beim Umschwenken der in einem Reagiercylinder befindlichen heifsen Lösung an den Glaswandungen niederfliefsen, sehr an die Streifen erinnert, welche die Lohbrühen beim Aufkochen mit überschüssigem Alkali zeigen.

Die Farbe der alkalischen Lösung des Pyrogallolkörpers weist demselben seinen Platz in der Gallussäuregruppe an.

Wie durch die vorbeschriebenen Reaktionen lassen sich die wasserlöslichen Produkte durch ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure in zwei Gruppen zerlegen. Es fallen nämlich aus der kalten Lösung des Resorcin- resp. Phloroglucinderivats beim Versetzen mit Schwefelsäure Niederschläge heraus, die beim Aufkochen wieder verschwinden. Nach längerem Kochen der Lösungen fallen wieder Niederschläge aus, und zwar liefert das Resorcinderivat

den Körper von H. Causse, das Phloroglucinderivat eine braune phlobaphenähnliche Substanz. In den Lösungen des Brenzcatechin- und Pyrogallolderivats bewirkt einfliefsende Schwefelsäure an der Berührungsstelle eine weifsliche, beim Umschwenken verschwindende Trübung. Nach längerem Erhitzen dieser Lösungen scheiden sich nach dem Erkalten amorphe Massen aus. Spaltung tritt bei dem Erhitzen nicht ein, wie sich aus der Färbung der kurze Zeit gekochten Flüssigkeit beim Versetzen mit überschüssigem Alkali zeigt.

Den im Vorhergehenden beschriebenen allgemeinen Reaktionen nach lassen sich die vier wasserlöslichen Derivate der Glyoxylsäure der Verwandtschaft nach in zwei Gruppen einteilen, nämlich:

Glyoxylsäure	
I	II
Brenzcatechin	Resorcin
Pyrogallol	Phloroglucin.

Es wirft sich nunmehr die Frage auf, ob man die Körper als wirkliche Kondensationsprodukte, oder als Aether der Glyoxylsäure aufzufassen hat. Die Wasserlöslichkeit haben sie mit dem Acetal der Glyoxylsäure gemein, den Wassergehalt im exsiccatortrockenen Zustand mit dem Tannin, der sogenannten Ellagengerbsäure, der Eichenholzgerbsäure. Bejaht man diese Frage, dann könnte der Körper von H. Causse, entgegen seiner Annahme, nur das wahre Kondensationsprodukt der Glyoxylsäure sein. Es liefern aber das wasserlösliche Resorcinderivat und der Körper von H. Causse dieselbe Acetylverbindung.

Somit ist die eben aufgeworfene Frage durch die Darstellung der Acetylverbindungen nicht zu beantworten. Auch die nachgewiesene Verbindungsfähigkeit des Guajacols mit Glyoxylsäure ist für diese Frage bedeutungslos; mit dem Brenzcatechindimethyläther habe ich noch keine Versuche ausgeführt.

Nicht übersehen darf werden, dafs die Diphenoxylessigsäure und die α- u. β-Dinaphtoxylessigsäure von K. Auwers und K. Haymann (Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1894, 2795) Eigenschaften besitzen, welche auf den ersten Blick die Unmöglichkeit darthun, dafs sie mit meinen wasserlöslichen Körpern in eine Gruppe gehören. Mit Resorcin und Dichloressigsäure erzielten die genannten Forscher keine Umsetzung; es scheint ihnen die Mitteilung von

H. Causse entgangen zu sein, da ich in ihrem Bericht einen Hinweis auf dieselbe vermisse.

Es bleibt demnach die Frage nach der Konstitution der im Nachfolgenden zu beschreibenden Körper teilweise wenigstens noch offen.

I. Resorcin und Glyoxylsäure.

A. α-Diresorcinessigsäure.

Zur Darstellung der Kondensationsprodukte wurden gleiche Gewichtsmengen syrupöse Glyoxylsäure von 1,32 spez. Gewicht und Resorcin in der zur Vermischung eben erforderlichen Menge heifsen Alkohols gelöst und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 10 Tage hindurch stehen gelassen. Im Verlaufe dieser Zeit wurde dieselbe sehr zähflüssig und zeigte sich durchsetzt von einem kleinkrystallinischen Körper. Zur Isolierung der Produkte wurde die dicke, breiige Flüssigkeit mit etwas Wasser versetzt und darnach zur Beseitigung etwa unverändert gebliebenen Resorcins mit etwas Aether durchgearbeitet. Der ätherische Auszug hinterliefs beim Verdunsten der Hauptsache nach Kondensationsprodukte, denn als der Rückstand in Sodalösung aufgenommen wurde, entstand eine tiefblau gefärbte Flüssigkeit. Die Hauptmenge der Kondensationsprodukte blieb indessen in der dicken Flüssigkeit stecken, in der auch der gröfste Teil der krystallinischen Abscheidung suspendiert war. Diese isolierte man durch Absaugen mit der Pumpe. In dem Filtrat befindet sich die β-Diresorcinoessigsäure, von der später die Rede sein wird.

Der auf dem Filter bleibende Rückstand ist α-Diresorcinoessigsäure, d. h. der Körper von H. Causse. Dieselbe bildet nach dem Decken des Rückstands mit etwas Wasser eine weifse, krystallinische Masse. Dieselbe wurde getrocknet und dann aus heifsem Essigäther umkrystallisiert. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Säure in feinen, seideglänzenden Nadeln ab, welche beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei etwa 240° Dämpfe entwickeln, die sich auf den Wandungen des Röhrchens zu einem roten Ueberzug kondensieren. Von 250° ab färbt sich die Substanz selbst sehr dunkel, so dafs sie undurchsichtig wird; Schmelzung konnte ich selbst beim Erhitzen auf 279° nicht wahrnehmen. Dagegen schmilzt die Säure beim Erhitzen auf einem Platinblech zu einem klaren, gelben Oel,

welches in höherer Temperatur reichlich Dämpfe entbindet, dann verkohlt und vollständig verbrennt. Die α-Diresorcinoessigsäure löst sich in kaltem und in heifsem Wasser sehr schwer. Uebergiefst man sie mit kaltem Wasser und läfst man die Mischung an der freien Luft stehen, so färbt sich das Wasser nach mehreren Stunden gelb. Beim Aufkochen der Mischung tritt die Färbung rasch ein. Die α-Diresorcinoessigsäure löst sich mit charakteristischer Färbung in verdünnter Natronlauge. Die zuerst eintretende Blaufärbung schlägt rasch in ein sattes Kirschrot um. In verdünnter Sodalösung löst sich die Säure mit prachtvoll blauer Farbe auf, welche rasch in ein sattes Gelbrot übergeht. Die Flüssigkeit zeigt schon nach kurzem Stehen die tief sattgrüne Fluoreszenz des Resorcinphtaleïns. In der alkalischen Lösung stellt sich die Fluorescenz später ein. Die gelbrothe Farbe der Sodalösung schlägt auf Zusatz von Natronlauge in Dunkelkirschrot um. Dieser Fluorescenz gedenkt auch H. Causse.

Nach diesem Forscher soll die α-Diresorcinoessigsäure bereits über konzentrierter Schwefelsäure ein Molekül Wasser verlieren und dann die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_5$ besitzen. Wenn ich diese Angabe auch nicht bestätigen kann, so läfst die Analyse des vollkommen exsiccatortrockenen Körpers, der einen nur für scharfe Augen erkennbaren Rotstich angenommen hatte, den Austritt von etwas Wasser erkennen.

0,1891 g Substanz lieferten 0,4252 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

	Berechnet $C_{14}H_{12}O_6$	Gefunden
C =	60,87 Proz.	61,32 Proz.
H =	4,35 „	4,67 „

Acetylverbindung. Die α-Diresorcinoessigsäure löst sich in Essigsäureanhydrid, wenn sie mit einem Ueberschufs desselben im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erwärmt wird nach einiger Zeit auf zu einer intensiv gelb gefärbten Flüssigkeit, deren Farbe indessen bei andauerndem Erhitzen wieder verblafst. Nach etwa acht Stunden wurde die Röhre geöffnet, der Inhalt in eine Schale ausgegossen und auf dem Wasserbade verdampft. Es hinterblieb ein fast farbloser dicker, nach Essigsäureanhydrid riechender Sirup, welcher nach einigem Stehen sich in eine weifse, harte Krystallmasse verwandelte. Dieselbe wurde zerrieben, erst mit kaltem Aether ge-

waschen und darnach mit Aether ausgekocht. Die Verbindung ist in Wasser, sowie in kalter verdünnter Sodalösung nicht löslich. Nach längerem Verweilen in letzterer Flüssigkeit, in kurzer Zeit beim Aufkochen damit wird sie zersetzt und gelöst. Stärkere Lauge spaltet die Substanz sofort, stark verdünnte Natronlauge wirkt weniger rasch darauf ein. Die Lösung besitzt die eben erwähnte Färbung. In kaltem Alkohol löst sich die Acetylverbindung sehr schwer, von kochendem Alkohol wird sie zerlegt. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°. Sie löst sich in conc. Schwefelsäure zu einer olivengrünen, gelbgeränderten Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde die geruchlose Acetylverbindung im lufttrockenen Zustand verwendet.

0,1839 g Substanz lieferten 0,4216 g CO_2 und 0,0755 g H_2O.

Berechnet		Gefunden
$C_{14}H_8O_5(C_2H_3O)_2$	$C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)_3$	
C = 63,16 Proz.	C = 62,5 Proz.	C = 62,53 Proz.
H = 4,09 „	H = 4,17 „	H = 4,56 „

Die Daten der Analyse lassen nicht scharf erkennen, ob eine Di- oder eine Triacetylverbindung vorliegt; jedenfalls hat die Substanz mit dem bei 252—253° schmelzenden Diacetylderivat $C_{14}H_{10}O_6 . 2\,C_2H_3O$ von H. Causse nichts zu thun.

Berücksichtigt man die Unlöslichkeit der Substanz in kalter verdünnter Soda, ebenso den Farbenwechsel der Lösung, welcher sich bei der Bereitung der Substanz zu erkennen gab, so wird man Neigung empfinden, dieselbe für das Triacetylderivat des Anhydrides $C_{14}H_{10}O_5$ anzusprechen, welches ja nach Causse aus der α-Diresorcinoessigsäure schon beim Verweilen über Schwefelsäure entstehen soll.

Ich habe nun versucht, einen Beweis für die Richtigkeit dieser Schlufsfolgerung beizubringen, indem ich die Acetylgruppen nach dem Verfahren von H. Schiff zu bestimmen suchte. Aber dieses Verfahren erwies sich in dem speciellen Fall nicht als einwandsfrei, weil beim Kochen der Substanz mit Wasser und Magnesia auch eine rote Lösung entstand, welche zwar während des Verdampfens viel Unlösliches abschied, immerhin aber einen Rückstand hinterliefs, der bei der Behandlung mit kaltem Wasser keine farblose, sondern eine rote Lösung gab. Auf Zusatz von Ammoniak färbte sich diese Lösung rotgelb, nahm eine prächtig grüne

Fluorescenz an, beim Eintragen von Natriumphosphat liefs sie einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia fallen, welchem man auch durch Behandeln mit Ammoniak die farbige Beimengung — ein Magnesia enthaltendes Ammoniaksalz — entziehen konnte. Durch doppelte Fällung erhält man den Niederschlag fast weifs, derselbe lieferte beim Glühen ganz weifse pyrophosphorsaure Magnesia. So lieferten:

0,3349 g Acetylverbindung 0,1035 g pyrophosphorsaure Magnesia oder 25,9 Proz. Acetyl. Diese Zahl entspricht annähernd zwei Acetylgruppen, denn die Formel $C_{14}H_{8}O_{5}(C_{2}H_{3}O)_{2}$ verlangt 25,15 Proz. Acetyl.

Wenn es mir, dem Beobachter, auch ganz gewifs erscheint, dafs die vorhin erwähnte farbige Beimengung das vorstehende Resultat kaum beeinflufst haben dürfte, so kann ich doch ein Bedenken nicht unterdrücken. Ich habe gelegentlich meiner ersten Untersuchung über Eichenholzgerbsäure (Liebig's Annalen 238, 374) gezeigt, dafs beim Bromieren ihrer Acetylverbindung in Chloroform alle Acetylgruppen bis auf eine abgespalten werden, dafs diese also fester gebunden ist. Ich habe mich auch wiederholt bemüht, Kondensationen der Gerbsäuren mit Acetyl herbeizuführen, jedoch keinen Erfolg gehabt. Da Ciamician neuerdings solche Verbindungen dargestellt hat, erscheint es mir jetzt einigermafsen gewagt, aus den Ergebnissen des Schiff'schen Verfahrens unter allen Umständen die Zahl der Acetylgruppen abzuleiten, wenn auch die Resultate vielfach mit der Theorie übereinstimmen, wie die Lektüre meiner Abhandlung „über die Acetylierung der Gallussäure, des Tannins und Anwendung derselben" (Berichte d. d. chem. Gesellschaft 1884, 1503) erkennen läfst.

Aehnliche Schwierigkeiten, wie bei der beschriebenen Acetylverbindung erwuchsen bei der Deutung der analytischen Daten der Acetylverbindung des Pyrogallolderivats, von welchem später die Rede sein wird.

B. β-Diresorcinoessigsäure.

Diese Säure findet sich nebst etwas der vorigen Verbindung in der wässerigen Mutterlauge der α-Diresorcinoessigsäure vor und wurde derselben mit der α-Verbindung durch Ausschütteln mit Essigäther entzogen. Die Lösung schied beim Konzentrieren im

Exsikkator zunächst α-Verbindung aus. Sie wurde davon abgegossen und wiederum in den Vakuumexsikkator eingestellt. Es hinterblieb eine zähe, ganz hellgelb gefärbte Masse, die trotz öfteren Umrührens starken Geruch nach Essigäther zeigte, der offenbar mechanisch zurückgehalten wurde. Darum wurde die Masse wieder in wenig kalten Wassers gelöst, die erzielte Lösung, nach dem Abtrennen von einer kleinen Menge ungelöst bleibender α-Säure, neuerdings im Vakuumexsikkator verdunstet. Die β-Resorcinoessigsäure blieb als fast farblose, spröde Masse zurück. Diese Säure löst sich ganz leicht und farblos in kaltem Wasser, sie kann demnach nur noch von Spuren der α-Verbindung verunreinigt sein. Die wässrige Lösung wird nach einigem Stehen an freier Luft intensiv gelb, sie mufs daher, wenn sie farblos bleiben und einen farblosen Rückstand hinterlassen soll, im Exsikkator verdunstet werden. Die β-Diresorcinoessigsäure zeigt gegen Alkalien, Ammoniak und Soda ganz das Verhalten der α-Säure; ihre wässrige Lösung wird von Eisenchlorid und Ferrosulfat nicht charakteristisch verändert.

Zum Zwecke der Analyse wurde die glasartige β-Resorinoessigsäure in das Platinschiffchen übergeführt und dieses 72 Stunden d. h. bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr erfolgte, in den Exsikkator eingestellt.

0,2081 g Substanz lieferten 0,422 g CO_2 und 0,101 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14}H_{12}O_6 + 1^1/_2\, H_2O$	
C = 55,44 Proz.	C = 55,31 Proz.
H = 4,95 Proz.	H = 5,39 Proz.

Acetylverbindung. Im Gegensatz zur -Diresorcinoessigsäure löst sich die β-Säure schon in kaltem Essigsäureanhydrid ganz leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen im Wasserbad zuerst intensiv gelb färbt, um später wieder zu verblassen. Zur Darstellung der Acetylverbindung verwendete ich aber die durch längeres Erhitzen auf 100° entwässerte Säure. Dieselbe wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in ein Rohr eingeschlossen und dieses während 8 Stunden in ein siedendes Wasserbad eingestellt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Röhre geöffnet und ihr Inhalt nach dem Ausblasen in eine Porzellanschale ganz der Behandlung unterworfen, welche ausführlich bei der Acetylverbindung der α-Säure beschrieben worden ist. Das erzielte Acetylderivat ist

das der α-Säure; eine andere Substanz entsteht nicht. Es schmilzt bei 138°, ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, in kochendem Aether nur ganz wenig löslich und zeigt gegen Soda und Alkalien, sowie gegen concentrirte Schwefelsäure das bei der α-Verbindung angegebene Verhalten.

II. Glyoxylsäure und Brenzcatechin.

β-Dipyrocatechinoessigsäure.

Aeufserlich wenig auffallend wirken die in der Ueberschrift genannten Substanzen in alkoholischer Lösung aufeinander ein, denn es wird die Mischung gleicher Gewichtsmengen bei längerem Stehen in gewöhnlicher Temperatur lediglich in einen sehr zähflüssigen Sirup umgewandelt, der auch im Verhalten gegen Alkali wenig von den Reaktionen des Brenzcatechins abweicht, wenn auch beim Vergleich der auf Filtrierpapier gegossenen alkalischen Lösungen Unterschiede in der Farbentwicklung bemerkbar sind. Da die wässrige Lösung der Mischung auch gegen Eisenchlorid und Soda die bekannten Reaktionen des Brenzcatechins — Grün und Rot — zeigt, so gewinnt man auch damit keinen Anhalt um auf den Eintritt einer Reaktion schliefsen zu können. Und doch findet eine solche statt. Es würde zu weit führen, die Versuche anzugeben, welche behufs Isolierung des Reaktionsproduktes ausgeführt worden sind. Schliefslich verfuhr ich in folgender Weise. Die wässrige Lösung der dicken Masse wurde im Scheidetrichter einmal mit Chloroform zur Beseitigung von Brenzcatechin ausgeschüttelt — das Chloroform entzieht auch wegen des Alkoholgehaltes der wässrigen Lösung nicht unbeträchtliche Mengen des Kondensationsproduktes — hernach mit Aether das Kondensationsprodukt entzogen. Zur Beseitigung etwa noch ungebundener Glyoxylsäure wurde die ätherische Lösung nochmals mit kleinen Mengen Wasser ausgeschüttelt und dann im Exsikkator verdunstet, wobei eine Doppelverbindung des Kondensationsproduktes mit Aether als dicke Masse zurückbleibt. Diese wurde wiederholt mit Chloroform durchgearbeitet um etwaige Beimengung von Brenzcatechin zu beseitigen. Die Doppelverbindung selbst ist in Chloroform unlöslich und schwimmt auf demselben als Oel. Sie zersetzt sich zwar von selbst wenn sie lange Zeit in dem Exsikkator verweilt, es ist aber viel bequemer, sie in Wasser zu lösen und die Lösung in gelinder Wärme zu verdampfen. Die β-Dipyrocatechinoessigsäure

hinterbleibt nach dem Einstellen des dickflüssigen Rückstandes in den Vakuumexsikkator in Form einer ganz schwach gelb gefärbten hygroskopischen, in Wasser ungemein leicht löslichen, glasartigen Masse. Ihre wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Chlorcalcium keinen Niederschlag. Setzt man Ammoniak zu der Flüssigkeit, so fällt ein weifser flockiger Niederschlag aus, der sich infolge von Oxydation schnell blaugrün färbt aber leicht löslich ist in verdünnter Essigsäure.

Die Säure verhält sich also wesentlich anders wie das Pyrocatechin. Dessen wässrige Lösung bleibt auf Zusatz von Chlorcalcium klar, erstarrt aber beim nachherigen Zusatz von Ammoniak zu einem Haufwerke glänzender Nadeln.

Die Dipyrocatechinoessigsäure schmilzt beim Erhitzen im Reagierrohre zu einer vorübergehend rot gefärbten Masse, welche wie die Hydroquercinsäure in höherer Temperatur zum Husten reizende, erstickend riechende Dämpfe entbindet. In der wässrigen Lösung des in geringer Menge entstehenden flüssigen Kondensats scheint Brenzcatechin enthalten zu sein, denn sie zeigt die Reaktionen desselben gegen Silberlösung und Ammoniak, gegen Eisenchlorid und Soda und gegen Alkali. Mit Chlorcalcium und Ammoniak giebt sie glänzende Häute.

Zur Analyse wurde die β-Dipyrocatechinoessigsäure in dem Platinschiffchen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie verliert dabei 17,16 Proz. an Gewicht, was, wie die Berechnung zeigt, einem Wassergehalt von 3 Molekülen entspricht.

0,2496 g getrockneter Substanz lieferten 0,5525 g CO_2 und 0,1092 g H_2O.

Berechnet: $C_{14}H_{12}O_6$	Gefunden:
C = 60,87 Proz.	C = 60,38 Proz.
H = 4,35 Proz.	H = 4,86 Proz.

Acetylderivat. Die wasserhaltige β-Dipyrocatechinoessigsäure ist in Essigsäureanhydrid geradezu zerfliefslich und auch die bei 100° getrocknete Verbindung, welche zur Bereitung der Acetylverbindung verwendet werden mufs, löst sich sehr leicht auf zu einer Flüssigkeit, welche beim Erhitzen im Wasserbade zuerst rot wird, nach längerem Erhitzen aber wieder stark verblafst und gelb gefärbt bleibt. Die Operation wurde in einem geschlossenen Rohre ausgeführt. Erhitzungsdauer 8 Stunden. Die Acetylverbindung wurde abgeschieden durch Behandeln des Verdampfungsrückstandes mit Aether.

Die Acetylverbindung hat wenig scharf ausgeprägte Eigenschaften. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich

und wird von verdünnter Sodalösung sehr langsam angegriffen. Ihre Auflösung in conc. Schwefelsäure ist blauviolett gefärbt. Zur Analyse gelangte die bei 100° getrocknete Substanz.

0,255 g Substanz lieferten 0,5872 g CO_2 und 0,1104 g H_2O.

Berechnet:		Gefunden
$C_{14}H_8O_5(C_2H_3O)_2$	$C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)_3$	
C = 63,16 Proz.	C = 62,5 Proz.	C = 62,81 Proz.
H = 4,09 Proz.	H = 4,17 Proz.	H = 4,81 Proz.

III. Glyoxylsäure und Pyrogallol.

β-Dipyrogalloessigsäure.

Die Glyoxylsäure tritt sehr leicht mit dem Pyrogallol zu einer wasserlöslichen Verbindung zusammen, welche sich durch die prächtige Farbe verrät, wenn ihre Lösung mit Alkali versetzt wird. Die Färbung dieser alkalischen Lösung ist, wie die der Sodalösung, ein tiefes Blau, welches auf Zusatz von Säure in ein intensives Rotgelb umschlägt und bei neuerlichem Uebersättigen mit Alkalien wieder hervorgerufen wird. In dieser Beziehung ähnelt demnach die β-Dipyrogalloessigsäure dem Blauholzfarbstoff und gleicht der Dipyrogallopropionsäure, welche von mir durch Kondensation der Brenztraubensäure mit Pyrogallol in konzentrierter Schwefelsäure erhalten worden ist, und deren rote Färbung lediglich auf die Einwirkung der Mineralsäure zurückgeführt werden mufs, denn die Dipyrogalloessigsäure ist ein vollkommen farbloses Glas. Dafs bei diesen Farbreaktionen der Luftsauerstoff durch Abspaltung von Wasserstoffatomen eine Rolle spielt, ist in der Einleitung bereits erwähnt worden.

Bei der Isolierung der β-Dipyrogalloessigsäure wurde im allgemeinen das Verfahren eingehalten, welches zur entsprechenden Resorcinverbindung geführt hat. Die mit etwas Wasser versetzte Mischung wurde zunächst mit Aether und dann wiederholt mit Essigäther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug scheidet bei langsamem Verdunsten plötzlich eine Doppelverbindung der Dipyrogalloessigsäure mit Aether ab, von welcher man die überstehende ätherische Lösung rasch abgiefst, weil die Abscheidung bei weiterer Konzentration infolge des Wassergehaltes des Aethers wieder verschwindet. Diese Doppelverbindung verwandelt sich beim wiederholten Durcharbeiten mit Chloroform in eine weifse, fadenziehende Masse, welche nach dem Abdunsten des anhaftenden Chloroforms in Wasser auf

gelöst wurde. Die wässerige Lösung hinterläfst nach dem Verdunsten im Exsikkator einen farblosen Sirup, welcher am besten nochmals in Wasser aufgenommen wird. Die Lösung wird wieder im Exsikkator verdunstet, damit ja aller Aether entweicht. Sie hinterläfst dann ein farbloses Glas. Dieselbe Substanz hinterläfst der Auszug mit Essigäther beim Verdunsten. Zur Abtreibung des anhaftenden Essigäthers mufs jedoch der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung nochmals im Exsikkator verdampft werden.

Die β-Dipyrogalloessigsäure bildet eine sehr hygroskopische, durchsichtige, in Wasser zerfliefsliche, glasartige Masse, welche beim Trocknen bei 100° etwa 15 Proz. Wasser verliert, demnach drei Moleküle Wasser zu enthalten scheint. Ihre wässerige Lösung wird von Chlorbaryum nicht gefällt, beim Nachfügen von Ammoniak entsteht ein dichter, weifser Niederschlag, welcher sich sehr rasch färbt. Der von Bleiacetat in ihrer Lösung hervorgerufene Niederschlag ist weifs, färbt sich aber sehr rasch von oben her blau. Silbersalpeter erzeugt in der kalten Lösung der Säure keine Fällung, beim Erwärmen entsteht ein Spiegel und eine blutrote Lösung, welche auf Zusatz von Ammoniak erst blau und dann mifsfarbig wird. Ueberschüssiger Eisenvitriol erzeugt vorübergehend tief blaue Lösung, welche bald ein schmutziges Ansehen annimmt. Spuren Eisenchlorid rufen eine beim Umschütteln verschwindende violette Färbung hervor, gröfsere Mengen des Reagens erzeugen erst Färbung und dann Fällung. Auf Sodazusatz färbt sich die Flüssigkeit violett, dann von oben her tief blau.

Zur Analyse gelangte die β-Dipyrogalloessigsäure nach dem Trocknen bei 100°:

0,2372 g Substanz lieferten 0,4704 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.

Berechnet: $C_{14}H_{12}O_8$	Gefunden:
C = 54,54 Proz.	C = 54,09 Proz.
H = 3,99 Proz.	H = 4,53 Proz.

Acetylverbindung. Die β-Dipyrogalloessigsäure löst sich sehr leicht ohne Färbung in kaltem Essigsäureanhydrid und ist in heifsem Essigsäureanhydrid geradezu zerfliefslich. Die Farbe dieser Lösung ist anfangs ein helles Rot, welches bald ins Gelbe übergeht. Zur Darstellung der Acetverbindung wurde die Säure 6 Stunden hindurch im Wasserbade im geschlossenen Rohr mit über-

schüssigem Essigsäureanhydrid erhitzt, darnach die Röhre geöffnet, der Inhalt in eine Porzellanschale gedrückt und auf dem Wasserbade verdampft. Beim Anreiben des sirupösen Rückstandes mit Aether entsteht eine fast weifse, pulverige Abscheidung, welche auch in kochendem Aether und in kaltem Alkohol kaum löslich ist. Die Acetylverbindung schmilzt bei 123°. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich und wird von kalter verdünnter Soda sehr langsam und auch von stark verdünnter Natronlauge nicht rasch angegriffen. Ihre Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure besitzt eine prachtvolle gendarmenblaue Färbung.

0,3573 g Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0,014 g H_2O oder 3,92 Proz.

0,2087 g lufttrockere Substanz lieferten 0,4221 g CO_2 und 0,0858 g H_2O

Berechnet für: $C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)3 + H_2O$	Gefunden:
für H_2O = 3,94 Proz.	H_2O = 3,92 Proz.
„ C = 55,3 Proz.	C = 55,16 Proz.
„ H = 4,15 Proz.	H = 4,15 Proz.

0,21 g Substanz lieferten 0,0793 g pyrophosphorsaure Magnesia. Für 3 Acetyl berechnet sich 29,7 Proz. Acetyl. Gefunden wurde 29,26 Proz. Acetyl. Die Magnesiasalzlösung ist farblos.

Glyoxylsäure und Phloroglucin.

Von den Produkten, welche aus der Einwirkung der Glyoxylsäure auf Phloroglucin hervorgehen, ist bereits in der Einleitung berichtet worden. Die von Haus aus farbige Natur derselben beweist, dafs neben der Hauptreaktion noch Nebenreaktionen verlaufen, deren Klarlegung einer späteren Zeit vorbehalten bleiben mufs. — Im Anschlusse an Vorstehendes möchte ich noch bemerken, dafs es mir nicht geglückt ist, die Glyoxylsäure nach der Methode von Schotten in Dibenzoylessigsäure überzuführen. Bei kurzer Einwirkung von konzentrierter Natronlauge auf Glyoxylsäure ist schon Oxalsäure nachweisbar, wie denn auch Formaldehyd entweicht, der sich durch den Geruch und durch Bräunung eines mit ammoniakalischer Silberlösung getränkten Papierstreifens zu erkennen giebt. Auch Paratoluidin bewirkt Spaltung der Glyoxylsäure.

Darmstadt, 19. Dezember 1894.

Chem. Techn. Laboratorium (Privat).

Verzeichnis

über Band 232 des Archivs der Pharmacie (Jahrgang 1894.)

I. Autorenverzeichnis.

II. Sachverzeichnis.

O.

P.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.



